

MAR 16 1933

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

62. Band, 1./2. Heft

(Mit 18 Textfiguren)

(Ausgegeben im Februar 1933)



Leipzig 1933

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

	Seite
Hölzl F. und Stockmair W., Das komplexe Anion der Buffschen Körper und des Bunsensalzes. (Mit 2 Textfiguren.)	1
Funke K., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXVII. Mitteilung.) Über die Oxydation des Dinitro- und Diaminoperylens	13
Kremann R., Griengl F. und Schreiner H., Über die innere Reibung beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische. Das System Phenol—Wasser. (Mit 3 Textfiguren.)	28
Kremann R., Schwarz E. I. und Beau Sidy Le, Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenen binären Aluminiumlegierungen und den Grad der Lösungsfähigkeit des Eisens in geschmolzenem Aluminium bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 6 Textfiguren.)	47
Kremann R. und Lämmermayr L. d. J., Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Aluminium-Zinn-Legierungen, als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen. (Mit 2 Textfiguren.)	61
Lämmermayr L. d. J., Über die Schmelzfluß-Elektrolyse einer Beryllium-Kupfer-Legierung mit 10% Beryllium. (Mit 4 Textfiguren.)	67
Pongratz A., Griengl F. und Cecelsky J., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXVIII. Mitteilung.) Über Verbrennungswärmen von Perylenderivaten	71
Kopper H. und Pongratz A., Studien zum Ramaneffekt. XXIV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Moleküle mit kumulierter Doppelbindung.) (Mit 1 Textfigur.)	78
Kailan A. und Stüber O., Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen, III	90
Wegscheider R., Weitere Beiträge zur photochemischen Kinetik.	101
Wegscheider R., Über die photochemische Umwandlung der o-Nitrobenzaldehyds, II.	113
Franke A., Kroupa A. und Hadzidimitriu S., Über eine neue Synthese von α -Alkyladipinsäuren.	119

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Griengl F., Koller O. und Radda M., Versuche über Zusammenhänge von Turbulenzreibung und Konstitution von Flüssigkeiten. (Mit 4 Textfiguren.)
- Pestemer M. und Platten O., Über das Leitvermögen binärer bzw. ternärer teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolytischen Komponente. (Mit 2 Textfiguren.)
- Koller G. und Pfeiffer G., Über die Konstitution der Pinastrinsäure.
- Koller G. und Pfeiffer G., Über die Glabratsäure.
- Pongratz A. und Zinke A., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXIX. Mitteilung.)
- Lock G., Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion. (II. Mitteilung.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Das komplexe Anion der Buffschen Körper und des Bunsensalzes

Von

FRANZ HÖLZL und WALTHER STOCKMAIR

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

§ 1. *Buffkörper und Bunsensalz sind analoge, salzartige Verbindungen, deren chemisches Verhalten in Lösung keinen Rückschluß auf ihre Konstitution zuläßt.*

Die unlängst, gemeinsam mit W. KHÜNL-BRADY durchgeführten Untersuchungen¹ zeigten, daß der beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in äthylalkoholische Hexazyanoferrosäurelösungen entstehende² Buffsche Körper $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Cl}_2$ weder als Doppelester der Chlorwasserstoff- und Hexazyanoferrosäure³ noch als salzsaurer Iminoäther der angeführten Komplexsäure⁴ aufgefaßt werden darf. Es liegt vielmehr eine salzartige Verbindung vor, die bereits A. v. BAEYER und V. VILLIGER⁵ mit dem Bunsen-„Doppelsalz“ in Analogie brachten:

Buffkörper: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4(\text{ROH})_4 + 2 (\text{ROH} \cdot \text{HCl}),$

Bunsensalz: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4(\text{NH}_3)_4 + 2 (\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}).$

Die beiden Forscher sehen mithin im Buffschen Körper ein Oxoniumdoppelsalz von unbestimmter Konstitution und stützen ihre Ansicht auf das analoge Verhalten von Ammoniak und Alkohol gegen starke Säuren, welches häufig zur Bildung einander formal vollkommen entsprechender Salze führt.

¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1929, S. 1109.

² Beim Einleiten von Salzsäuregas in methyl- und propylalkoholische Lösungen der Hexazyanoferrosäure entstehen homologe Verbindungen, „die Buffschen Körper“. Sie unterscheiden sich untereinander jeweils um 6 CH_2 -Gruppen. Wird in der vorliegenden Mitteilung kurzweg vom Buffschen Körper oder Buffkörper gesprochen, so ist darunter die in äthylalkoholischer Lösung entstehende Verbindung zu verstehen.

³ H. L. BUFF, Ann. Chem. Pharm. 91, 1854, S. 253.

⁴ FREUND, Berl. Ber. 21, 1888, S. 931.

⁵ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Berl. Ber. 35, 1902, S. 1202.

Die eigenen Versuche bestätigen diese Auffassung durch den Hinweis auf die Entstehung der Buffschen Verbindung beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Säurelösung, also bei einem Vorgang, der mit einer Vermehrung und Neubildung von Alkoxoniumion verbunden ist, sowie durch den Vergleich des Verhaltens verschiedener komplexer Zyanometallsäuren gegenüber Alkohol⁶. Die beiden Verbindungen besitzen als „Doppelsalze“ die gleichen Anionen und unterscheiden sich nur im Kation: so wie das Bunsensalz Ammoniumion in Lösung sendet, enthält der kristallisierte Buffkörper Alkoxoniumion.

Über die Konstitution der beiden „Doppelsalze“ konnte bisher nichts Näheres ausgesagt werden. Wie die eigenen Versuche zeigten, zerfallen das Bunsensalz und der Buffkörper in Wasser und der letztere selbst in Alkohol so weit, daß ihre Lösungen alle Reaktionen des Hexazyanoferroations, des Chlorions und des Ammonium- bzw. des Wasserstoffions qualitativ und quantitativ geben⁷. Die Komplexfestigkeit der Verbindungen ist mithin so gering, daß aus dem chemischen Verhalten der Lösungen nicht auf die Konstitution der beiden Doppelsalze geschlossen werden kann. Daher wurde, wie im folgenden berichtet wird, versucht, durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden eine Vorstellung über den inneren Aufbau der beiden analogen Verbindungen höherer Ordnung zu gewinnen.

§ 2. *Das Leitvermögen der Systeme Ammoniumhexazyanoferroat—Ammoniumchlorid—Wasser und Hexazyankobaltisäure—Chlorwasserstoffsäure—Äthylalkohol weist auf die Bildung wenig komplexfester Verbindungen höherer Ordnung aus diesen Komponenten hin.*

Es wurde zunächst das Leitvermögen von wässrigen Lösungen bestimmt, die die Komponenten des Bunsensalzes (Ammoniumhexazyanoferroat und Ammoniumchlorid) in verschiedenem molaren Verhältnis enthielten. Es wurden gleichmolare Lösungen der beiden Ammoniumsalze bereitet, die in verschie-

⁶ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 163; 58, 1931, S. 32, § 5, und S. 251, § 3, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1115; 140, 1931, S. 32, § 5, und S. 251, § 3; F. HÖLZL, Th. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 73, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 241.

⁷ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1929, S. 1109.

dem Verhältnis vereinigt, vollständig durchmischt und hierauf bei konstanter Temperatur konduktometrisch untersucht wurden.

Das Leitvermögen dieser Lösungen bleibt in den konzentrierteren Systemen beträchtlich hinter dem Additiv aus der Leitfähigkeit der in Wasser gelösten Komponenten zurück. Hieraus ist auf die Bildung einer oder mehrerer Verbindungen zu schließen: die frei beweglichen Ionen vereinigen sich zu höheren Komplexen mit geringerer Beweglichkeit.

Hingegen ist es nicht möglich, aus diesen Messungen die Zusammensetzung der neugebildeten Verbindungen oder das Verhältnungsverhältnis der Ionen abzuleiten, denn die als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses der Komponenten aufgetragenen Meßresultate ergeben einen völlig steten und flach abgerundeten Kurvenzug (Fig. 1).

Die Stetigkeit der Leitfähigkeits-Molbruchkurven weist auf einen Gleichgewichtszustand höher komplexer Ionen des Ammoniumchlorids und Ammoniumhexazyanoferroats mit den Ionen dieser Salze hin. Offenbar haben wir es hier mit einem Gleichgewicht zwischen den Ionen des Bunsensalzes und den Ionen der beiden angeführten Ammoniumsalze zu tun.

Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die Resultate bringt die Tabelle 1, in der das Leitvermögen der 0.01 bis 0.1 molaren Systeme in Tausendstel rez. Ohm eingetragen wurde. Der Kurvenverlauf wird durch die Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und NH_4Cl in Wasser.

Molbruch $\frac{[(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$	0.1 mol.		0.05 mol.		0.02 mol.		0.01 mol.	
	$t = 0^h$	$t = 18^h$	$t = 0^h$	$t = 3^h$	$t = 0^h$	$t = 3^h$	$t = 0^h$	$t = 3^h$
10:0	31.2	31.2	18.3	18.3	8.1	8.1	4.2	4.2
9:1	24.9	28.7	16.1	16.1	6.9	7.3	4.1	4.1
8:2	23.3	26.3	14.5	14.8	6.3	6.7	3.7	3.7
7:3	22.1	24.8	13.3	13.5	6.1	6.3	3.5	3.5
6:4	20.3	22.6	12.6	12.9	5.9	6.1	3.2	3.3
5:5	19.0	21.0	11.6	12.1	5.6	5.8	2.9	2.9
4:6	17.8	19.4	11.0	11.2	5.3	5.6	2.7	2.7
3:7	16.7	18.1	10.3	10.3	5.1	5.3	2.5	2.5
2:8	16.1	17.1	9.7	9.7	4.6	4.6	2.2	2.2
1:9	15.1	16.1	9.2	9.2	4.0	4.0	1.9	1.9
0:10	14.3	14.3	8.7	8.7	3.6	3.6	1.6	1.6

Die Eintragung der in der Tab. 1 angeführten Werte (Fig. 1), läßt deutlich das von der Additivität abweichende Verhalten der Systeme erkennen. Dies gilt besonders für die 0·1 mol. Lösungen. Die verdünnteren Systeme zeigen nur mehr ein geringeres und die 0·01 mol. Lösungen überhaupt kein von der Additivität abweichendes Verhalten. Diese Beobachtung entspricht vollkommen dem oben angenommenen Zerfallsgleichgewicht des Bunsensalzes mit dessen Komponenten in wässriger Lösung: Der Zerfall schreitet mit zunehmender Verdünnung fort und wird bereits in 0·01 mol. Lösung (bei 25°) vollständig.

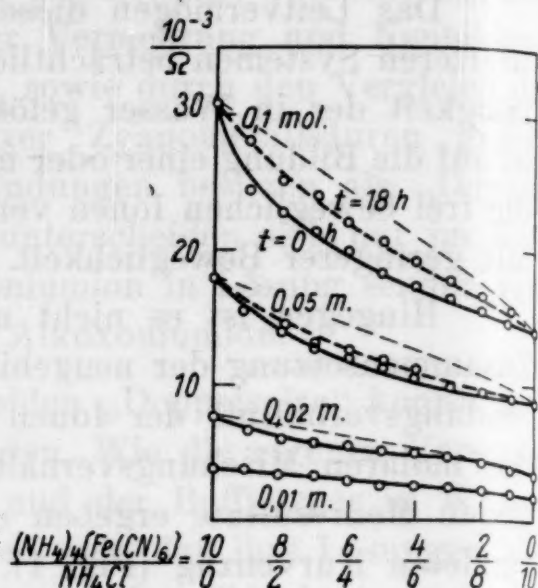


Fig. 1.

Aus der Tabelle ergibt sich aber auch ein allmählicher zeitlicher Zerfall der aus Ammoniumchlorid und Hexazyanoferroat entstandenen höher komplexen Verbindung. Der Bildung dieses Komplexes, die relativ rasch vor sich geht, folgt ein Abbau in Produkte, die von dessen Komponenten (Ionen der angeführten Ammoniumsalze) verschieden sind, worauf auch das Grünlichwerden der Lösungen, das mit der Zeit eintritt, schließen läßt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in den alkoholischen Lösungen, die Chlorwasserstoff- und Hexazyanoferrosäure (d. h. die Komponenten des Buffkörpers) in verschiedenen Molbrüchen enthalten.

Zur Herstellung dieser Systeme wurde wasserfreier (über Kalk getrockneter) Äthylalkohol verwendet. Die Säurelösungen wurden durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas bzw. durch Auflösen abgewogener Mengen fester Hexazyanoferrosäure hergestellt. Die Salzsäurelösungen wurden titrimetrisch auf die gewünschte Molarität eingestellt. Die Reinheit der Hexazyanoferrosäure wurde durch Titrations mit 0·1 n. Natronlauge gegen Phenolphthalein geprüft.

Da die alkoholischen Lösungen starker Säuren mit den Lösungen ihrer Alkoxoniumsalze identisch sind⁸, enthalten die

⁸ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 73, 58, 1931, S. 29 und S. 249, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 241, 140, 1931, S. 29 und S. 249.

äthylalkoholischen Lösungen der Hexazyanoferro- und Chlorwasserstoffsäure die Komponenten des Buffschen Körpers, des „Doppelsalzes“ 1 Äthoxoniumhexazyanoferroat + 2 Äthoxoniumchlorid.

Die Leitfähigkeitsmessungen führen zu Resultaten, die den für die Systeme der Ammonsalze ermittelten Ergebnissen vollständig analog sind. Die Leitfähigkeits-Molbruchkurve verläuft auch hier ohne Unstetigkeit. Die Werte bleiben für alle Zusammensetzungen und untersuchten Konzentrationen unter den additiv errechneten. Mithin bilden Äthoxoniumchlorid und Äthoxoniumhexazyanoferroat höher komplexe Verbindungen, deren Verbindungsverhältnis aus den vorliegenden nicht abgeleitet werden kann. Der höhere Komplex ist mit dem Buffkörper identisch. Er steht in alkoholischer Lösung mit seinen Komponenten, d. s. die angeführten Äthoxoniumverbindungen im Gleichgewicht. Fortschreitende Verdünnung begünstigt den Zerfall, der jedoch selbst in 0.01 mol. Lösung bei 25° kaum vollständig ist.

Die Resultate der bei 25° C vorgenommenen Messungen bringt die Tabelle 2. Da sich die Lösungen sehr leicht und rasch blau färben, also eine sichtbare, für unsere Zwecke aber belanglose Veränderung (Zerfall unter Eisenionentbindung und dessen Oxydation zu Ferriion usw.) erleiden, wurde von der Feststellung der Änderung des Leitvermögens der alkoholischen Systeme Abstand genommen. In der Tabelle sind die κ -Werte in Tausendstel rez. Ohm angegeben.

Tabelle 2.

$(C_2H_5OH_2)_4[Fe(CN)_6]$ und $C_2H_5OH_2Cl$ in C_2H_5OH .

$\frac{H_4[Fe(CN)_6]}{HCl}$	0.1 mol.	0.05 mol.	0.02 mol.	0.01 mol.
10:0	0.16	0.08	0.04	0.03
9:1	0.39	0.21	0.11	0.06
8:2	0.59	0.36	0.18	0.13
7:3	0.81	0.51	0.25	0.15
6:4	1.06	0.65	0.33	0.19
5:5	1.38	0.81	0.42	0.24
4:6	1.68	0.99	0.52	0.28
3:7	2.01	1.17	0.61	0.34
2:8	2.37	1.34	0.69	0.39
1:9	2.64	1.53	0.78	0.44
0:10	2.95	1.72	0.88	0.48

Der durch den Kurvenverlauf zum Ausdruck gebrachte Zerfall der komplexen Verbindung aus Äthoxoniumchlorid und Hexacyanoferroat ist bereits in alkoholischer Lösung ein weitgehender, so daß wässrige Lösungen dieser Komponenten für Meßzwecke nicht mehr in Betracht kommen; Äthoxoniumsalze zerfallen in Wasser in Alkohol und freie Säure.

Die Tabellen 1 u. 2 und die zugehörigen Kurvenzüge (Fig. 1 u. 2) zeigen, daß eine Konstitutionsermittlung auf dem durchgeführten konduktometrischen Wege nicht möglich ist. In beiden Fällen geht aber aus den Messungen hervor, daß die zu Systemen vereinigten Komponenten sich zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen, die in Lösung mit ihren Bausteinen im Gleichgewicht stehen.

Im folgenden wurde versucht, das Verbindungsverhältnis mit Hilfe der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel und aus der Ermittlung des Grenzleitvermögens annähernd zu bestimmen.

§ 3. Die Ermittlung des Grenzleitvermögens und die Anwendung der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel führt zum Nachweis, daß das Bunsensalz in wässriger Lösung zum Teil in seiner höher komplexen Form besteht, die unter den gegebenen Bedingungen in Ammoniumchlorid und Ammoniumhexacyanoferroat zerfällt.

Die folgende Tabelle 3 bringt die Leitfähigkeitswerte des Bunsensalzes in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Verdünnung v bei 25° in rez. Ohm.

Tabelle 3.

*Bunsensalz.*Eingewogen als $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2(\text{NH}_4)_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $t = 25^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda_v =$	143·0	150·0	158·9	170·0	177·2	184·5	190·3
$\lambda_\infty =$	—	228·0	217·2	214·0	209·9	208·2	208·0

λ_∞ wurde nach der Näherungsformel von P. WALDEN⁹

⁹ P. WALDEN, Leitvermögen der Lösungen III, 1924, S. 37.

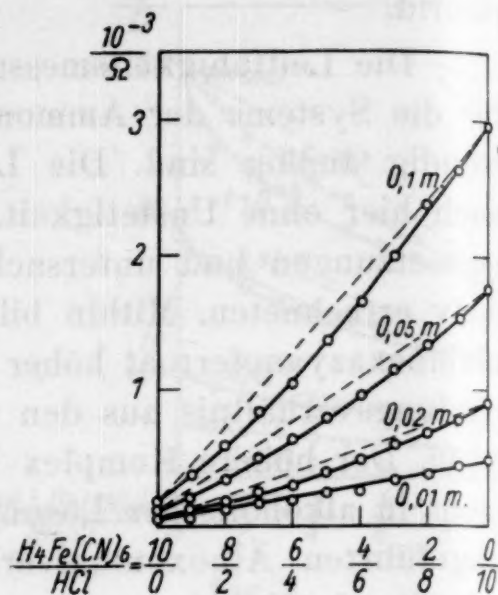


Fig. 2.

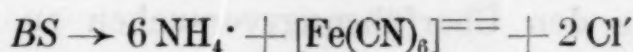
$$\lambda_{\infty} = \lambda_v \left(1 + \frac{n_1 n_2 0.692}{v^{0.5}} \right)$$

unter Einsatz der Ionenwertigkeit $n_1 = 1$ und $n_2 = 6$, also unter Annahme der Dissoziation des Bunsensalzes in ein einwertiges Kation und in ein sechswertiges Anion, berechnet. Die hierbei erzielte Konstanz des Wertes λ_{∞} ist keine ausgezeichnete, wodurch die der Berechnung zugrunde gelegte Annahme nur zum Teil als zutreffend charakterisiert wird. Immerhin widersprechen Messungen und Berechnung nicht der Annahme eines sechswertigen Ions im Bunsensalz, das in wässriger Lösung teilweise weiter zerfällt.

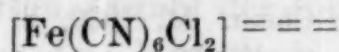
Die Anwendung der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel führt zu einem ähnlichen Resultat. Sie läßt in einfacher Weise einen Rückschluß auf die Wertigkeit des Bunsensalzanions n_2 bzw. auf die durchschnittliche Anionenwertigkeit \bar{n}_2 in einer wässrigen Bunsensalzlösung zu, da dieses Salz nur einwertiges Ammonium als Kation ($n_1 = 1$) in wässriger Lösung abzuspalten imstande ist. Aus $\Delta = v_{1024} - v_{32}$ ergibt sich sodann nach der O.-W.-B.-Regel die Wertigkeit des zugehörigen Anions n_2 bzw. die durchschnittliche Wertigkeit der in Lösung befindlichen Anionen \bar{n}_2 zu

$$\bar{n}_2 = \Delta / 10 n_1 = 41.5 / 10 = 4.15.$$

Bei einem vollständigen Zerfall des Bunsensalzes (BS) nach



würde die durchschnittliche Wertigkeit der Anionen $\bar{n}_2 = 2$ betragen. Wird angenommen, das Bunsensalz dissoziiere primär in Ammoniumion und in das sechswertige Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2]^{= = =}$, was die Messungen der Tabelle 3 zulassen, so folgt aus dem gefundenen Werte $\bar{n}_2 = 4.15$ ein etwa 22%iger Zerfall dieses Anions in Hexazyanoferroat und Chlorion. Da sich diese Zahl aus einem weiten Verdünnungsbereich ableitet, innerhalb dessen der Komplexzerfall nicht als gleichbleibend angenommen werden darf und die O.-W.-B.-Regel nur angenähert gilt, kommt dem errechneten Wert nur eine orientierende Bedeutung (Angabe der Größenordnung des sekundären Zerfalls) zu. Immerhin weist auch die O.-W.-B.-Regel auf das Vorliegen eines höherwertigen komplexen Anions im Bunsensalz hin, das wahrscheinlich der Formel



entspricht.

Analoge Messungen mit dem Buffkörper müßten in absolutem Alkohol durchgeführt werden. Sie wurden im Hinblick auf die nicht völlig sichergestellten und schwer reproduzierbaren Verhältnisse in nichtwässerigen Lösungen unterlassen. Hingegen wurden bei Überführungsversuchen mit Bunsensalz und Buffkörper in wässriger bzw. alkoholischer Lösung übereinstimmende Resultate erhalten, die die Existenz des sechswertigen Anions $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2]^{=}$ bestätigen.

§ 4. *Bunsensalz und Buffkörper enthalten ein sechswertiges komplexes Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2]^{=}$ mit koordinativ achtzähligem Ferroeisen als Zentralatom.*

Zur Aufklärung der Konstitution von Elektrolyten eignen sich Überführungsversuche auch dann, wenn die komplexen Ionen der Elektrolyte, wie es nach § 3 dieser Abhandlung beim Bunsensalz der Fall ist, in wässriger Lösung zum *geringen* Teil weiter zerfallen. Häufig reicht bereits die qualitative Auswertung¹⁰ der Versuche zur Klärung des Ionenaufbaues hin, ohne daß hierbei die sekundär entstehenden Zerfallsprodukte eine wesentliche Störung hervorrufen.

Für die vorliegenden Beispiele hat es sich als unnötig erwiesen, die Überföhrungszahlen, für die bei Anwesenheit geringfügiger Zerfallsprodukte keine streng geltenden Werte zu erhalten sind, aus den Überführungsversuchen zu berechnen. Es genögte die Feststellung des Verhältnisses der überföhrten Äquivalente Hexazyanoferroat- und Chlorion. Entspricht dieses Verhältnis ganz den Beweglichkeiten der beiden Ionarten, die für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ 100·8 rez. Ohm¹¹ und für Cl^- 76·6 rez. Ohm¹² betragen, so liegt keine irgendwie geartete chemische Bindung zwischen diesen Ionen vor. Sind die beiden Chlorionen des Bunsensalzes fest an das Zentralatom Eisen gebunden, so wandern sie mit dem Hexazyanoferroat ion vereint zur Anode; dann erfolgt die Überföhrung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- im Ionenverhältnis von 1 : 2.

Die Überföhrungsversuche können auch in nichtwässriger Lösung durchgeführt werden. Daher erstrecken sich die Messun-

¹⁰ R. KREMANN, Z. anorg. Chem. 33, 87; 35, 48 u. a. m.

¹¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 132—143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 48—59.

¹² R. LORENZ und MICHAEL, 1921.

gen nicht bloß auf die wässerigen Bunsensalzlösungen, sondern auch auf die äthylalkoholischen Lösungen des Buffschen Körpers, der beim Lösen in Wasser vollständig in Alkohol, freie Chlorwasserstoff- und Hexazyanoferrosäure zerfallen würde.

Die Überführungsversuche wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Von der Einschaltung des Silbercoulometers in den Stromkreis konnte abgesehen werden, da die genaue Kenntnis der durchgeschickten Strommenge nur für die Berechnung der Überführungszahlen selbst, nicht aber zur Bestimmung des Überführungsverhältnisses zweier Ionarten erforderlich ist. Das Überführungsgefäß bestand aus hintereinander verbundenen U-Rohren; jedes dieser Rohre konnte einzeln abgeschlossen werden, so daß der Anodenraum, der Mittelraum und der Kathodenraum jeder für sich untersucht werden konnte.

Die Analyse wurde folgendermaßen durchgeführt: Vor und nach dem Versuch wurde im Anodenraum die Summe Hexazyanoferroat- und Chlorion argentometrisch nach VOLHARD bestimmt. Hierauf wurde in einem aliquoten Teil der Lösung Hexazyanoferroation allein manganometrisch bzw. jodometrisch bestimmt. Der Chlorgehalt ergab sich aus der Differenz der argento- und oxydimetrischen Titration. Die Tabellen 4 und 5 bringen die Resultate.

Tabelle 4.

Bunsensalz.

Einwaage 4.4548 g $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf 100 cm^3 Lösung.
Anodenschicht 16.32 cm^3 , Titrationsvolumen je 5 cm^3 .

Anodenraum	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		Chlorion	
	g	Milliäqu.	g	Milliäqu.
Vor dem Versuch	0.3369		0.1305	
Nach dem Versuch	0.3495		0.1348	
Zuwanderung	0.0126	0.2497	0.0043	0.1213

Verhältnis der Ionenäquivalente = 2.06 : 1.00.

Aus dem Quotienten der Ionenäquivalente ergibt sich das Verhältnis der überführten Anzahl der Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : \text{Cl}^- = 1.03 : 2.00$, das sehr gut dem Verhältnis der beiden Ionarten im Bunsensalz $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Tabelle 5.

Buffscher Körper.

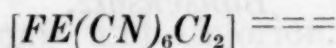
Einwaage 5·6552 g $(C_2H_5OH.H)_6.[Fe(CN)_6].Cl_2$ auf 100 cm³ äthyl-alkoholische Lösung. Anodenschicht 19·08 cm³, Titrationsvolumen je 5 cm³.

Anodenraum	[Fe(CN) ₆] ⁼		Chlorion	
	g	Milliäqu.	g	Milliäqu.
Vor dem Versuch	0·4223		0·1353	
Nach dem Versuch	0·4315		0·1384	
Zuwanderung	0·0092	0·1823	0·0031	0·0844

Verhältnis der Ionenäquivalente = 2·08 : 1·00.

Aus dem Verhältnis der Ionenäquivalente $\frac{1}{4} [Fe(CN)_6]^{=}$: $Cl^- = 2·08 : 1·00$ ergibt sich das Verhältnis der Anzahl der beiden überführten Ionarten zu 1·04 : 2·00, was innerhalb der Fehlergrenzen nahezu strenge ihrem Vorkommen in den Buffschen Körpern entspricht.

Die Überführungsversuche zeigen mithin, daß sowohl in der wässerigen Lösung des Bunsensalzes als auch in der alkoholischen der Buffschen Körper die Anionen $[Fe(CN)_6]^{=}$ und Cl^- gemeinsam im Verhältnis von 1 : 2 wandern. Beide Ionen bilden somit in diesem Verhältnis gemeinsam ein komplexes Anion, dem die Formel



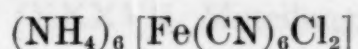
zuzuschreiben ist. Das Zentralatom Eisen ist hierin zweiwertig und wird von acht einzähligen Liganden umlagert. Seine Koordinationszahl beträgt somit acht¹³.

Dieses komplexe Anion ist nur wenig beständig. Es zerfällt unter dem Einfluß von Chemikalien oder beim Verdünnen in

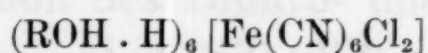
¹³ Die Formulierung $[Fe(CN)_6(NH_4Cl)_2]^{=}$ bzw. $[Fe(CN)_6(ROH_2Cl)_2]^{=}$ wird durch die angeführten elektrolytischen Untersuchungen nicht ausgeschlossen; denn auch bei der Elektrolyse eines Salzes mit einem dieser Anionen erfolgt die Überführung von $[Fe(CN)_6]^{=}$ und Cl^- im Ionenverhältnis 1 : 2. Allein die O.-W.-B.-Regel (§ 3) läßt sich nur im Falle ganz komplexfester Verbindungen, zu denen Buffsche Körper und Bunsensalz nicht zu zählen sind, mit dem Vorliegen ein-vierwertiger Salze, also mit der Formulierung des Ions mit koordinativgebundenen Ammonium- bzw. Äthoxoninmchlorid vereinigen. — Auch in diesem wenig wahrscheinlichen Fall würde Ferroeisen mit der Koordinationszahl acht vorliegen.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- . Dieser Zerfall ist in 0.01molarer wässriger Lösung des Bunsensalzes oder in 0.01molarer Lösung des Buffkörpers ein angenähert vollständiger (§ 2).

Die beiden Verbindungen: Bunsensalz



und Buffscher Körper



gehören somit einer neu beschriebenen Gruppe komplexer Eisenverbindungen an, die mehrere Derivate aufweist.

Die maximale Koordinationszahl des zweiwertigen Eisens beträgt nicht sechs, sondern *acht*.

§ 5. Zusammenfassung.

Aus der wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid und Ammoniumhexazyanoferroat gewinnt man eine schön kristalline Verbindung, das Bunsensalz. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die methyl-, äthyl- oder propylalkoholische Lösung der Hexazyanoferrosäure entstehen homologe Verbindungen, die Buffschen Körper.

Bunsensalz und Buffsche Körper erwiesen sich als salzartige Verbindungen mit gemeinsamem Anion. Die Konstitution dieses Anions ließ sich aus dem chemisch-analytischen Verhalten der Lösungen der Salze nicht ableiten. Hingegen konnte, wie die vorliegende Mitteilung berichtet, auf physikalisch-chemischem Wege die Zusammensetzung des komplexen Anions bewiesen werden.

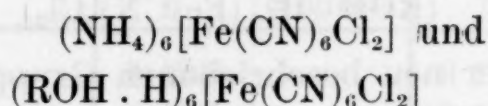
Zunächst wurde aus dem Abweichen der Leitfähigkeiten vom additiven Verhalten gefolgert, daß zwischen den Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- die Bildung einer chemischen Verbindung stattfindet. Auf das Verbindungsverhältnis konnte aus diesen Messungen nicht geschlossen werden. Der entstehende Komplex trägt Anioncharakter und ist nur wenig beständig. Er zerfällt unter der Einwirkung von Chemikalien oder mit fortschreitender Verdünnung vollständig in seine Komponenten $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- .

Mit Hilfe von Überführungsversuchen an wässrigen Lösungen des Bunsensalzes und an äthylalkoholischen Lösungen des Buffschen Körpers gelang es jedoch nachzuweisen, daß die Vereinigung der beiden Ionen im Verhältnis von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=} : \text{Cl}^- = 1 : 2$ erfolgt. Hiedurch ist bewiesen, daß das Bunsensalz

und die Buffschen Körper gemeinsam das komplexe Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2] = = =$ enthalten.

Dieses komplexe Anion enthält Eisen (2) als Zentralatom, das von acht einzähligen Liganden umlagert wird. Seine Koordinationszahl beträgt acht.

Bunsensalz und Buffsche Körper sind somit durch die Formeln



auszudrücken. Die Verbindungen sind Salze mit einwertigen Kationen und sechswertigem Anion, dessen Zentralatom Fe^{II} die Koordinationszahl acht aufweist.

Wir gestatten uns, dem Vorstand des Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. ANTON SKRABAL, für die Überlassung der Arbeitsstätte und der Apparaturen sowie für die erteilten wertvollen Ratschläge an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXVII. Mitteilung)

Über die Oxydation des Dinitro- und Diaminoperylens

Von

KONRAD FUNKE

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Die Aufklärung der Konstitution von Derivaten des Perylens ist von Schwierigkeiten begleitet, wie sie bei allen Körpern von hohem Molekulargewicht und kompliziertem Bau auftreten. Durchsichtige Synthesen, Rückführung auf bekannte Körper und Abbau zu definierbaren Bruchstücken sind die üblichen Wege der Beweisführung. So ließen sich einwandfrei das 1, 12¹ und 3, 10-Chinon² synthetisieren, von denen das letztere auch aus Perylen³ selbst durch Oxydation gewonnen werden kann und hiemit eine der wichtigsten Stützen bei Deutung weiterer Umsetzungen bildet. Es lassen sich auch die nieder schmelzenden Dihalogenperylene mit konzentrierter Schwefelsäure in das 3, 10-Chinon⁴ überführen; dieser Befund deutet darauf hin, daß die höher schmelzenden Dihalogenderivate die 3, 9-Stellung einnehmen dürften, was dann durch die Isoviolanthronsynthesen bewiesen wurde⁵. Diese höher schmelzenden liefern mit konzentrierter

¹ ZINKE und DENG, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 125, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1922, S. 125; ZINKE und HANSELMAYER, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 231, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 231.

² ZINKE und SCHÖPFER, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 365, 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 365, 379.

³ ZINKE und UNTERKREUTER, Monath. Chem. 40, 1919, S. 407, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 128, 1919, S. 407.

⁴ ZINKE, LINNEN und WOLFBauer, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 328.

⁵ ZINKE, FUNKE und PONGRATZ, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 801.

Schwefelsäure ein drittes Chinon⁶, dem hiemit die 3,9-Struktur zukommt und das eine weitere wichtige Stütze bei der Konstitutionsaufklärung des Perylens bildet. Weitere Synthesen führen aus dem 4,4'-Dizyan-1,1'-binaphthyl zum 3,10-Dizyanperylene⁷ und aus dem Naphthidin zu einem Perylendiamin⁸, das jedoch mit keinem der beiden bekannten Perylendiamine übereinstimmt. Auf diesem Wege der Synthese ließ sich also für die Konstitutionsbestimmung des Dinitro- bzw. der Diaminoperylene⁹ nichts Positives aussagen.

Auf dem Wege der Rückführung auf bekannte Perylenkörper waren die Versuche mit dem Dinitro- und den Diaminoperylenen auch nicht von größerem Glück begleitet. Die Kalischmelze des Dinitroperylens führt zu einer vollkommenen Zerstörung des Moleküls, man erhält nur kohlige Produkte. Die Diazotierung des durch Reduktion erhaltenen Diaminoperylens bietet gewisse Schwierigkeiten, da seine Basizität so gering ist, daß an eine Reaktion in wässrig-saurer Lösung nicht zu denken ist. Außerdem schließt sich konzentrierte Schwefelsäure aus, da sie ganz besonders bei Vorhandensein von nitrosen Gasen in der Perylenreihe stets Oxydation und Chinonbildung bewirkt. Es wurde daher in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig gearbeitet, wobei nach stundenlangem Stehen und Kühlen des Reaktionsgemisches filtriert und die entstandene Lösung mit Wasser verkocht wird. Es konnte jedoch sofort festgestellt werden, daß das entstandene Produkt, ein Chinon, mit keinem der bekannten Chinone identisch ist. Seine Aufklärung konnte erst später erfolgen und wird weiter unten beschrieben.

Die Chlorierung des Dinitroperylens führt nicht zu dem Dichlordinitroperylene, das man durch Nitrierung des 3,9-Dichlorperylens erhält, sondern hierbei werden die Nitrogruppen durch Chlor ersetzt, es bildet sich, trotzdem die Versuche reichlich variiert wurden, immer das Hexachlorperylene¹⁰, in dem nur die Stellungen 3, 4, 9, 10 von 4 Chloratomen sichergestellt sind.

⁶ ZINKE, SPRINGER und SCHMID, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; ZINKE und HIRSCH, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 183.

⁷ WEITZENBÖCK und SEER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1994.

⁸ FUNKE, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 184, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 612.

⁹ FUNKE, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 221; 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1173; 138, 1929, S. 169.

¹⁰ ZINKE, FUNKE und LORBER, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 580.

Auch die optische Untersuchung¹¹ kann über die Konstitution des Dinitro- bzw. Diaminoperylens keine Entscheidung treffen, da sich Spektren von bekannten 3, 9-Derivaten untereinander mehr als von diesen beiden Körpern unterscheiden.

Nur Überlegungen, die man auf Grund indirekter Beweisführung anstellen kann, schufen Klarheit. Sowohl das Dinitro- (I) wie das aus ihm hergestellte Tetranitro-, das Tetrachlor-, das 3, 9-Dichlor-dinitro-perylen sowie das 3, 9-Chinon lassen sich mit konzentrierter Schwefelsäure in ein Dichinon¹² überführen, in dem die Stellungen 3, 9 hiemit fixiert sind. Andererseits läßt sich das Reduktionsprodukt aus dem Tetranitroperylen in Perimidinderivate verwandeln, woraus hervorgeht, daß die beiden anderen Substituenten nur in den 4, 10-Stellungen sitzen können, da sonst ein Ringschluß unmöglich wäre. Das heißt also rückschließend, daß das Dichinon (III), das Tetranitro- und Tetrachlorperylen 3, 4, 9, 10-Struktur besitzen, daß die Nitrogruppen im 3, 9-Dichlordinitroperylen sich ebenso in den 4, 10-Stellungen befinden müssen. Aus dem Reduktionsprodukt des letzten lassen sich die Halogene entfernen und es hinterbleibt das 3, 9-Diaminoperylen, das sich von dem anderen Diaminoperylen wesentlich unterscheidet. Für dieses bleibt also nur die 3, 10-Struktur über¹³ (I).

Wie hat man sich also die Bildung des 3, 4, 9, 10-Dichinons aus diesem 3, 10-Dinitroperylen zu erklären? Sie kommt zustande, wenn man das Dinitroperylen mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150° und achtstündiger Reaktionsdauer behandelt. Um Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde die Oxydation unter gelinderen Bedingungen durchgeführt, u. zw. mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Es war zu erwarten, daß die Oxydation an den beiden anderen reaktionsfähigsten, freien 4, 9-Stellen angreifen würde und auf diese Art zuerst ein 3, 10-Dinitro-4, 9-chinon entstehen würde. Tatsächlich verläuft die Reaktion anders.

Aus dem Rohprodukt des Oxydationsvorganges lassen sich

¹¹ DADIEU, Z. physikal. Chem. (B) 2, 1929, S. 253; CONRAD-BILLROTH, Z. physikal. Chem. (B) 15, 1931, S. 1.

¹² ZINKE, HIRSCH und BROZEK, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 205, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1157; ZINKE und HIRSCH, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 181.

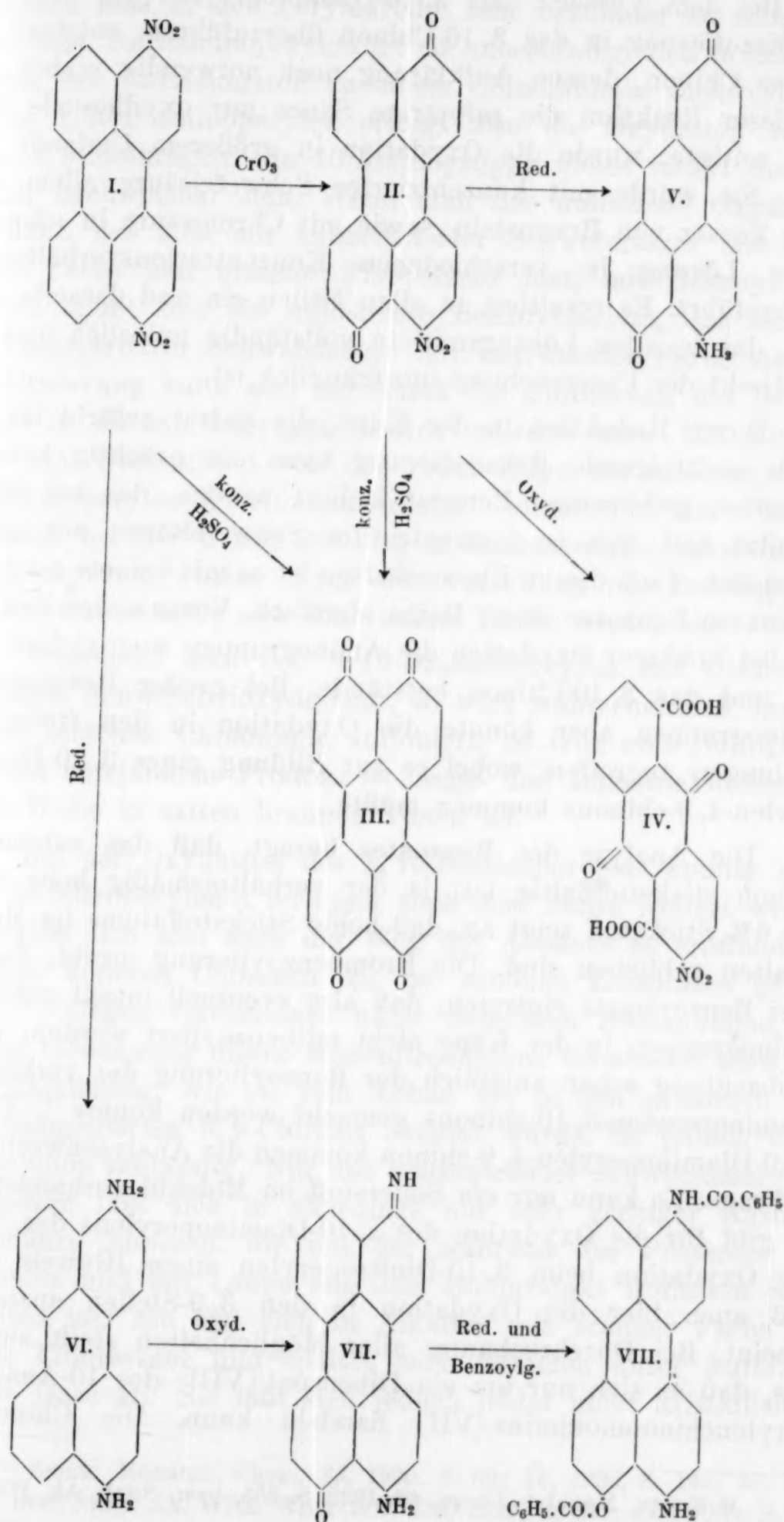
¹³ FUNKE, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 169.

nämlich ein Chinon und eine Säure isolieren. Die Analyse des in feinen, braunen Nadeln kristallisierenden Chinons besagt, daß eine Nitrogruppe bei der Oxydation abgespalten wurde, daß also ein Mononitroperylenechinon vorliegt. Dieses kann, da es aus einem 3, 10-Derivat unter Ersatz eines Substituenten durch Sauerstoff entstanden ist, nur das 10-Nitro-3, 9-chinon (II) sein. In bester Übereinstimmung damit steht, daß es in Nitrobenzol schwer löslich ist und diese Lösung grüne Fluoreszenz zeigt, während das 3, 10-Chinon und seine Derivate diese Eigenschaften nicht haben.

Stellt nun dieses 10-Nitro-3, 9-chinon (II) wirklich die Zwischenstufe der Oxydationsreaktion vom 3, 10-Dinitroperylen (I) zum Dichinon (III) dar? Ließe sich die Überführung in das Dichinon verwirklichen, so wäre sie zugleich ein Beweis für die Struktur dieses Chinons: Denn bisher hat sich wohl das 3, 9-, nicht aber das 3, 10-Chinon in das 3, 4, 9, 10-Dichinon überführen lassen. Wenn man das neue Produkt unter denselben Bedingungen wie das Dinitroperylen, d. h. mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150° weiterbehandelt, bildet sich in guter Ausbeute und großer Reinheit das erwartete Dichinon. Der Prozeß der Dichinonbildung verläuft demnach in zwei Stufen, wobei zuerst *eine* Nitrogruppe, dann die zweite durch die Sulfogruppe, dann diese durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, ganz analog der Bildung des Anthrazenblaus aus 1, 5-Dinitroanthrachinon¹⁴, nur ist in der Perylenreihe die Hydrochinonstufe wenig beständig und wird in diesem Falle zur Chinonstufe weiteroxydiert.

Das neue Mononitrochinon läßt sich mit Natriumhydrosulfit in der Küpe zum 10-Amino-3, 9-chinon (V) reduzieren, das in prachtvollen, metallisch glänzenden, violetten Nadeln kristallisiert und sich durch Benzoylierung und Azetylierung der Amino-Gruppe charakterisieren ließ. Diese beiden Derivate sind allerdings so schwer löslich, daß sie sich nur in Form der Benzoate ihrer Hydrochinone reinigen und zur Analyse bringen lassen. Das freie 10-Aminoperylen-3, 9-chinon färbt aus kirschroter Küpe Baumwolle in olivbraungrünen Tönen, die Benzoyl- und Azetyl-derivate aus rotvioletter Küpe in orangebraunen bzw. braunen Tönen an. Die beiden Derivate sind sogar in konzentrierter Schwefelsäure beständig.

¹⁴ HOUBEN, Das Anthrazen und die Anthrachinone, 1929, S. 314.



Bei dem Versuch, das 3, 10-Diaminoperylen (VI) mit Hilfe der Diazotierung in das 3, 10-Chinon überzuführen, entstand ein anderes Chinon, dessen Aufklärung noch notwendig schien. Da bei dieser Reaktion die salpetrige Säure nur oxydierende Wirkung zeitigte, wurde die Oxydation in größerem Umfange studiert. Sie wurde mit konzentrierter Schwefelsäure allein oder unter Zusatz von Braunstein sowie mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt. Es resultiert in allen Fällen ein und dasselbe Produkt, das in allen Lösungsmitteln vollständig unlöslich und hiermit direkt der Untersuchung unzugänglich ist.

Durch Reduktion in der Küpe, die tiefrot gefärbt ist, und durch nachfolgende Benzoylierung kann ein prächtig kristallisierendes, gelbbraunes Benzoat isoliert werden, das bei 330° C schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Nach diesen Eigenschaften ist es mit keinem der bisher bekannten Benzoate dieser Reihe identisch. Voraussehen ließ sich, daß bei kräftiger Oxydation die Aminogruppen wegoxydiert würden und das 3, 10-Chinon entstünde. Bei großer Resistenz der Aminogruppen aber könnte die Oxydation in den freien 4, 9-Stellungen angreifen, wobei es zur Bildung eines 3, 10-Diaminoperylen-4, 9-chinons kommen müßte.

Die Analyse des Benzoates besagt, daß das entstandene Chinon stickstoffhaltig ist; ja der verhältnismäßig hohe Gehalt von 6% Stickstoff zeigt an, daß beide Stickstoffatome im Molekül erhalten geblieben sind. Die Brombenzoylierung ergibt, daß nur zwei Benzoylreste eintreten, daß also eventuell intakt gebliebene Aminogruppen in der Küpe nicht mitbenzoyliert werden, welche Beobachtung schon anlässlich der Benzoylierung des verküperten Diaminoperylen-3, 10-chinons gemacht werden konnte¹⁵. Für ein 3, 10-Diaminoperylen-4, 9-chinon kommen die Analysenwerte nicht in Frage. Es kann nur *ein* Sauerstoff im Molekül vorhanden sein. So gibt für die Oxydation des 3, 10-Diaminoperylens der Verlauf der Oxydation beim 3, 10-Dinitroperylene einen Hinweis derart, daß auch hier die Oxydation in den 3, 9-Stellen anzugreifen scheint. Bei Durchrechnung aller Möglichkeiten stellt sich heraus, daß es sich nur um ein Dibenzoat (VIII) des 10-Amino-3, 9-perylenchinonmonimins (VII) handeln kann. Die Chinonimine

¹⁵ FUNKE, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 353, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 273.

scheinen also in der Perylenreihe sehr beständig zu sein, denn das freie Tetraaminoperylen ist so unbeständig, daß es sich schon durch den Luftsauerstoff zu einem Chinondiimin rückoxydiert¹². Beim 3,10-Diaminoperylen erfolgt also die Oxydation auch in den 3,9-Stellungen, die 10-Aminogruppe bleibt intakt und muß daher nachweisbar sein. Wenn man das unlösliche Oxydationsprodukt, das sich mit konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe und brauner Fluoreszenz löst, mit Benzoylchlorid kocht, bildet sich ein unlösliches Benzoylderivat, das sich nun in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe löst. Die Farbänderung kann also nur durch die Einführung des Benzoylrestes in die Aminogruppe bewirkt worden sein. Die Küpe ist nun zum Unterschied von der roten Küpe des unbenzoylierten 10-Aminoperylen-3,9-chinonmonimins violettrot, das Benzoat schmilzt bei 315° C und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Nach der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure stellt sich die violette Farbe wieder ein.

Behandelt man das 3,10-Diaminoperylen mit Oleum von 25%igem Schwefeltrioxydgehalt, so wird wahrscheinlich das sich zuerst bildende Chinonimin sulfoniert, es tritt *eine* Sulfogruppe ein, das entstandene Produkt ist lauge- und ammoniaklöslich und färbt Wolle in satten braunen Tönen an.

Bei der Oxydation des 3,10-Dinitroperylens konnte neben dem 10-Nitroperylen-3,9-chinon auch eine Säure isoliert werden. Es schien sich also auch der Weg des Abbaues zu eröffnen, der bei den anderen Chinonen zu so schönen Resultaten geführt hatte¹⁶. Gegen Chromsäure unter denselben Bedingungen, wie sie zur Gewinnung dieses Mononitrochinons verwendet wird, und Chlorkalklösung, wie sie zum Abbau des in den chinoiden Kernen halogenierten 3,9-Chinons benutzt wurde, ist jedoch dieses Nitrochinon beständig. Nur mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein läßt sich in allerdings nur sehr geringer Ausbeute eine Säure isolieren, die mit der während des Prozesses entstandenen und mit Lauge aus dem Rohprodukt isolierten Säure identisch ist. Sie löst sich in Alkalien mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz und spaltet beim Erhitzen unter Aufblähen nitrose Gase ab. Sie läßt sich jedoch leider nicht kristallisieren

¹⁶ ZINKE, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143; 57, 1931, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413; 139, 1930, S. 1071.

und liefert mit Zinkstaub kein Destillat. Der Gesamtbefund deutet darauf hin, daß in dieser Säure die 2-Nitro-anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (IV) vorliegt. Für die für eine weitere Bearbeitung wenig erfreulichen Eigenschaften dieser Säure ist jedenfalls die Nitrogruppe verantwortlich zu machen. Es wurde daher auch das 4-Aminoperylen-3,9-chinon einem Abbauversuch mit Chlorkalklösung unterworfen. Trotz dreitägigem Schütteln erwies sich auch die Aminoverbindung gegen diese Einwirkung beständig.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß durch diese Oxydationsversuche der indirekte Beweis der 3,10-Struktur des Dinitro- bzw. Diaminoperylens erhärtet wird. Es wird die Bildung des 3,4,9,10-Dichinons aus 3,10-Dinitroperylene aufgeklärt, indem eine Zwischenstufe, das 10-Nitroperylene-3,9-chinon (II), gefaßt werden konnte. Bei der Oxydation von 3,10-Derivaten werden die 3,9-Stellungen angegriffen, es bilden sich Derivate des 3,9-Chinons bzw. des 3,9-Chinonmonimins (VII), es scheint also in den 3,10-Derivaten die Dihydroanthrazenstruktur des Perylens vorzuliegen.

Experimenteller Teil.

10 - Nitroperylene - 3,9 - chinon (II).

12 g 3,10-Dinitroperylene werden in 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 1200 cm³ Wasser zur Fällung gebracht. Dieser Suspension fügt man 60 g Chromsäure zu und erwärmt 4½ Stunden am Wasserbad. Der zu Boden gesunkene Reaktionskörper wird abgenutscht und nach gründlicher Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser und verdünntem Ammoniak getrocknet. Ausbeute 7 g. Zur ersten Reinigung wird einmal aus 300 cm³ Nitrobenzol umkristallisiert, wobei sich das Nitrochinon in kugeligen Aggregaten ausscheidet, auch wenn man die Kristallisation noch so oft wiederholt. Ausbeute 2.4 g. Die Verunreinigung dieses Kristallisates muß durch nochmalige Oxydation entfernt werden, wobei der Ansatz im gleichen Verhältnis gemacht wird: 2.4 g in 24 cm³ konzentrierter Schwefelsäure lösen, Ausfällung in 240 cm³ Wasser, Zufügen von 12 g Chromsäure und dreistündiges Erwärmen am Wasserbad. Ausbeute 2.2 g. Zuletzt wird wieder aus 400 cm³ Nitrobenzol, worin es sich braunrot mit grüner Fluoreszenz löst, umkristallisiert. Nun scheidet sich das von Nebenprodukten gereinigte Nitrochinon in

Form prächtiger, fadenförmiger, braungelber Nadeln aus. Ausbeute 1.7 g. Für die Analyse muß noch mehrmals umkristallisiert werden. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot mit schwach roter Fluoreszenz, die Küpe kirschrot.

4.004 mg Substanz gaben 10.74 mg CO_2 und 1.08 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$: C 73.38, H 2.77%.

Gef.: C 73.16, H 3.02%.

3, 4, 9, 10 - Perylendichinon aus 10 - Nitroperylene-3, 9 - chinon (III).

1 g 10-Nitroperylene-3, 9-chinon wird in 70 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden im Ölbad bei 150° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Dichinon mit der zehnfachen Menge Wasser in dunkelbraunroten Flocken gefällt, genutscht und säurefrei gewaschen. Ausbeute 0.8 g. Alle Eigenschaften stimmen auf das erwartete Dichinon, auch die stets zu hoch gefundenen Wasserstoffwerte der Analyse. Es wird sechsmal aus Nitrobenzol umkristallisiert.

3.956 mg Substanz gaben 11.39 mg CO_2 und 1.22 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4$: C 76.90, H 2.60%.

Gef.: C 76.73, H 3.45%.

10 - Aminoperylen - 3, 9 - chinon (V).

1.7 g Nitrochinon werden in einem Kolben in 300 cm^3 einer 2.5%igen Natronlauge mit 5 g Natriumhydrosulfit verküpt und eine Stunde am Wasserbade belassen. Die tiefkirschrote Küpe wird dann gekühlt und kräftig geschüttelt, wobei sich das Aminochinon in tiefolivgrünen Flocken ausscheidet. Rohausbeute 1.6 g, welche aus 400 cm^3 Nitrobenzol umkristallisiert werden: 1.25 g. Metallisch glänzende, tiefviolette Nadeln. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure in dicker Schicht kirschrot, in dünner grün mit stark roter Fluoreszenz. Ausfärbung auf Baumwolle olivgrün.

4.016 mg Substanz gaben 11.82 mg CO_2 und 1.43 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: C 80.78, H 3.73%.

Gef.: C 80.27, H 3.98%.

10 - Aminoperylen - 3, 9 - Hydrochinondibenzoat.

1.2 g eines Rohmononitrochinons werden in 250 cm^3 4%iger Natronlauge mit 6 g Natriumhydrosulfit verküpt und auf die übliche Weise benzoyliert. Das Benzoat fällt in braunen Flocken

aus. Rohausbeute 1 g. Zuerst wird mit 70 cm^3 eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (2 : 1) umkristallisiert, dann noch zehnmal mit 40 cm^3 desselben Gemisches. Feine orangebraune Nadeln von Schmelzpunkt 298—300° (unter Zersetzung). Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett mit brauner Fluoreszenz. Nach Erwärmung tritt Verseifung und Übergang in die Lösungsfarbe des Monoaminochinons ein.

4·021 mg Substanz gaben 11·81 mg CO_2 und 1·27 mg H_2O

4·334 mg „ „ 12·78 mg CO_2 „ 1·49 mg H_2O

6·763 mg „ verbrauchten 1·53 cm^3 n/100 HCl

5·718 mg „ „ 1·36 cm^3 n/100 HCl.

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}$: C 80·45, H 4·17, N 2·76%.

Gef.: C 80·10, 80·60; H 3·54, 3·85; N 2·79, 3·17%.

10 - Azetylamino perylen - 3, 9 - chinon.

0·2 g Aminochinon werden in 40 cm^3 Nitrobenzol gelöst und nach Zusatz von 4 cm^3 Azetylchlorid einige Zeit gekocht. Der nach dem Erkalten sich absetzende Körper wird genutscht. Er ist in allen übrigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, küpt violettrot und färbt Baumwolle braun an.

10 - Benzoylamino perylen - 3, 9 - chinon.

0·3 g Aminochinon werden mit 6 cm^3 Benzoylchlorid einige Minuten gekocht. Die braune Lösung scheidet beim Erkalten das Benzoylderivat in braunen, stäbchenförmigen Kristallen aus. Ausbeute 0·3 g. Auch hier hatten die Kristallisationsversuche wenig Erfolg. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure in dicker Schicht rotviolett, in dünner blau, die Küpe ist violettrot, Baumwolle färbt in leuchtend orangebraunen Tönen an.

10 - Benzoylamino perylen - 3, 9 - hydrochinon - dibenzoat.

1·1 g Benzoylaminochinon wird in 250 cm^3 4%iger Natronlauge mit 4·5 g Natriumhydrosulfit verküpt und auf gewöhnliche Art benzoyliert. Es scheiden sich braune Flocken aus. Ausbeute 0·8 g. Die Benzoylverbindung wird zuerst aus 20 cm^3 , dann 14, 13, 9, 8 cm^3 eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (1 : 2) umkristallisiert. Bei 270° Zersetzung ohne Schmelzpunkt. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rein blau, nach dem Er-

wärmen tritt Verseifung und Auftreten der Lösungsfarbe des Benzoylaminochinons ein.

10.973 mg Substanz verbrauchten 2.152 cm^3 $n/100$ HCl.

Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$: N 2.29%.

Gef.: N 2.74%.

3, 10 - Diaminoperylen (VI).

Dieses wurde stets nach der besten Methode, als welche sich die Reduktion von Dinitroperylene mit Natriumhydrosulfid bewährte, dargestellt. Zur Reinigung eignet sich am besten ein gleichteiliges Gemisch von Nitrobenzol und Xylol, von dem 100 cm^3 für 1 g Rohprodukt verwendet werden müssen. Ausbeute 0.7 g. Die reine Verbindung kristallisiert aus diesem Gemisch in großen Spießen mit grünem, metallischem Glanz. Die Angabe betreffs des Schmelzpunktes des 3, 10-Diaminoperylens in der XX. Mitteilung ist unrichtig, es schmilzt scharf bei 307° (unkorr.).

Oxydation des 3, 10 - Diaminoperylens.

a) Versuch zur Diazotierung des 3, 10-Diaminoperylens.

1 g feinst gepulvertes Diaminoperylen wird in einem Gemisch von 100 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 100 cm^3 Eisessig suspendiert und dieses Gemenge über Nacht stehen gelassen. In die braungrün gefärbte Suspension läßt man eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 cm^3 Wasser einfließen, wodurch die Farbe sofort in Blau, dann bald in Violett, schließlich in Weinrot umschlägt, die suspendierten Teilchen nehmen schwarzviolette Farbe an. Nach vierstündigem Stehen wird stark verdünnt, am Wasserbad erwärmt, wobei die rote Lösung braune Farbe annimmt und sich ein dunkler Körper am Boden absetzt. Ausbeute 1.2 g. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett, Küpe tiefrot, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

b) Mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein.

3 g 3, 10-Diaminoperylen werden in 300 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung am Wasserbade erwärmt und anteilweise 9 g fein gepulverter Braunstein zugesetzt. Dabei geht die Farbe der anfänglich grünen Lösung in Tiefrot über. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen und dadurch das neue Produkt in violettbraunen Flocken ausgefällt. Es wird genutscht, mit Wasser und verdünntem Ammoniak säurefrei gewaschen und getrocknet. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und küpt mit tiefroter Farbe.

c) Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung.

2 g feinst gepulvertes Diamin werden in 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und diese Lösung in 400 cm³ Wasser zur feinen Ausflockung gebracht. Dann werden 20 g Chromsäure zugefügt und am Wasserbad bei 60—75° 30 Minuten erwärmt. Hierauf wird in 1 l Wasser eingegossen, genutscht und mit Wasser und verdünntem Ammoniak säurefrei gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Eigenschaften wie unter *a* und *b*.

10 - Aminoperylen - 3,9 - hydrochinon - monimin - dibenzoat (VIII).

2 g Oxydationsrohprodukt von *a*, *b* oder *c* werden in 600 cm³ 4%iger Natronlauge mit 8 g Natriumhydrosulfit am Wasserbad verküpt und auf die übliche Weise benzoylet. Das Benzoat fällt beim Schütteln sofort in braunen Flocken aus. Ausbeute 1.55 g. Es wird zuerst aus 450 cm³ eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (2 : 1), dann weiter fünfmal aus 45 cm³ Nitrobenzol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 330° umkristallisiert. Lange goldgelbe Nadelflitter. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei längerem Stehen oder Erwärmen über Blau, Violett in Rot mit roter Fluoreszenz übergeht.

4.160 mg	Substanz	gaben	12.32 mg	CO ₂	und	1.51 mg	H ₂ O
4.018 mg	„	„	11.85 mg	CO ₂	„	1.88 mg	H ₂ O
4.685 mg	„	„	13.85 mg	CO ₂	„	1.60 mg	H ₂ O
4.615 mg	„	„	13.58 mg	CO ₂	„	1.69 mg	H ₂ O
4.163 mg	„	„	12.33 mg	CO ₂	„	1.63 mg	H ₂ O
6.113 mg	„	„	0.327 cm ³	N (24°, 745 mm)			
8.797 mg	„	verbrauchten	3.39 cm ³	n/100 HCl			
8.309 mg	„	„	3.26 cm ³	n/100 HCl			

Ber. für C₃₄H₂₂O₃N₂: C 80.61, H 4.38, N 5.53%.

Gef.: C 80.77, 80.62, 80.62, 80.25, 80.78; H 4.06, 5.25, 4.24, 4.10, 4.38; N 6.01, 5.39, 5.49%.

10 - Aminoperylen - 3,9 - hydrochinon - monimin - dibrombenzoat.

4 g Rohoxydationsprodukt des 3,10-Diaminoperylens werden wie oben verküpt, gekühlt und zur Küpe eine Lösung von 5 g *p*-Brombenzoylchlorid in 30 cm³ Äther zugesetzt. Bei kräftigem Schütteln fällt das Brombenzoat rasch in braunen Flocken aus. Nach dem Nutschen wird in Wasser und Alkohol gewaschen und

bei 100° getrocknet. Rohausbeute 1 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 40, 25 und 15 cm³ Nitrobenzol wird zur Analyse gebracht. Beilsteinprobe positiv. Lösungsfarbe gleich dem Benzoat.

4·360 mg Substanz gaben 9·80 mg CO₂ und 1·04 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₀O₃N₂Br₂: C 61·45, H 3·03%.

Gef.: C 61·34, H 2·67%.

10 - A m i n o p e r y l e n - 3, 9 - c h i n o n m o n i m i n (VII).

1·2 g Dibenzot des Chinonimins werden in 150 cm³ Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Farbe der Lösung geht langsam von Grün über Blau, Violett in Rot mit roter Fluoreszenz über. Dann wird in Wasser eingegossen, wobei das nun verseifte Produkt in dunkelrotbraunen Flocken ausfällt. Es wird genutscht, mit Wasser und verdünntem Ammoniak säurefrei gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0·8 g. Das Produkt ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich und daher nicht analysenrein darzustellen. Es küpt mit permanganatroter Farbe, zieht auf Baumwolle rotviolett auf und wird beim Verhängen an der Luft braun.

10 - B e n z o y l a m i n o p e r y l e n - 3, 9 - c h i n o n m o n i m i n.

1 g Oxydationsrohprodukt des 3,10-Diaminoperylens wird in einem Gemisch von 10 cm³ Nitrobenzol und 10 cm³ Benzolchlorid gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Xylol verdünnt, genutscht, mit Xylol und Alkohol gewaschen. Ausbeute 1·1 g. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure violett mit roter Fluoreszenz, Küpe rotviolett.

10 - B e n z o y l a m i n o p e r y l e n - 3, 9 - h y d r o c h i n o n - m o n i m i n - d i b e n z o a t.

1·1 g obigen Produktes werden am Wasserbad in 260 cm³ 4%iger Natronlauge mit 4·4 g Natriumhydrosulfit verküpt und auf die übliche Weise benzoyliert. Ausbeute 0·3 g. Es wird einmal aus 50 cm³ eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (1 : 1) umkristallisiert, woraus es in feinen gelbbraunen Nadeln kristallisiert. Schmelzpunkt 315°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure blaugrün, durch Verseifung allmählicher Übergang in Blau, schließlich Violett mit roter Fluoreszenz.

Behandlung des 3,10-Diaminoperylens mit Oleum.

1 g 3-10-Diamin wird in 80 g konzentrierter Schwefelsäure von 25% Schwefeltrioxydgehalt gelöst und zwei Stunden am Wasserbad erwärmt. Die anfänglich karminrote Farbe geht bald unter Schwefeldioxydentwicklung in Rotviolett, in dünner Schicht Grünblau über. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen, wobei die Sulfosäure in grünblauen Flocken gefällt wird. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Natronlauge und Ammoniak mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz löslich und küpt braunrot mit gelbgrüner Fluoreszenz. Wolle wird aus schwach ammoniakalischer Küpe in sattbraunen Tönen angefärbt.

9.462 mg Substanz gaben 6.450 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_4N_2S$: S 8.52%.

Gef.: S 9.36%.

Versuche zum Abbau des 10-Nitroperylene- 3,9-chinons.

a) Wenn man das 3,10-Dinitroperylene mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure oxydiert und die Reaktion statt vier- einhalb Stunden nur zwei Stunden laufen läßt, hinterbleibt ein Endprodukt in einer Ausbeute von 3.2 g, das sich von anderer Zusammensetzung erweist. Aus diesem läßt sich mit Natronlauge eine Säure herauslösen. Sie wird mehrfach mit Ammoniak und Salzsäure umgefällt und stellt ein dunkelbraunes Pulver dar. Ausbeute 0.7 g. Eine Kristallisation gelingt nicht. Bei dem Versuch zu sublimieren, werden unter starkem Blähen nitrose Gase abgespalten. Auch die Zinkstaubdestillation unter vermindertem Druck in Wasserstoffatmosphäre liefert kein Sublimat. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe und olivbrauner Fluoreszenz, in Natronlauge und Ammoniak mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz, mit Natriumhydrosulfit und Lauge liefert sie eine tief kirschrote Küpe. Es handelt sich hier vermutlich um die 2-Nitro-anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (IV).

b) Dieselbe Säure erhält man in allerdings sehr schlechter Ausbeute, wenn man reines 10-Nitro-3,9-chinon mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein am Wasserbad der Oxydation unterwirft. 1.2 g Nitrochinon werden in 48 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst, anteilweise 8 g feinst gepulverter Braun-

stein zugefügt und 75 Minuten am Wasserbad erwärmt. Die Lösungsfarbe geht von Kirschrot mit schwach roter Fluoreszenz langsam in Braun mit brauner Fluoreszenz über. Es wird mit Wasser gefällt und aus dem genutzten Produkt mit Lauge die Säure herausgelöst.

c) In der Hoffnung, Abbauprodukte, vielleicht direkt kristallisiert zu erhalten, wurden noch folgende Versuche gemacht: 0.5 g feinst gepulvertes 10-Nitro- bzw. 10-Aminoperylen-3,9-chinon wurden in 150 cm³ Chlorkalklösung (bereitet nach Th. ZINKE, Ber. D. ch. G. 25 [1892], S. 405) suspendiert und drei Tage geschüttelt. Die Ausgangsstoffe werden unverändert zurückgewonnen.

Die Mikroanalysen wurden im Institut für pharmazeutische Chemie von Herrn Dr. FRITZ STIMLER durchgeführt.

Über die innere Reibung beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische

Das System Phenol—Wasser

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

FRANZ GRIENGL und HELMUT SCHREINER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Wir dürfen bekanntlich viele lyophile Sole als Systeme zweier flüssiger Phasen mit entsprechend hohem Verteilungsgrad auffassen, indem die disperse Phase weitgehend hydratisiert bzw. solvatisiert ist. Solche Systeme können wir im allgemeinen mit Wo. OSTWALD auch als Emulsoide bezeichnen, weil wir sie uns gewissermaßen durch feinere Zerteilung aus gröberen Emulsionen zweier beschränkt mischbarer Flüssigkeiten bzw. Lösungen entstanden denken können.

Ihrem Verhalten Elektrolyten gegenüber sind solche stark solvatisierte Sole in der Regel typisch lyophil, doch gibt es auch lyophobe, aus zwei flüssigen Phasen bestehende Emulsionen, z. B. die Ölemulsionen.

Schon aus dem Gesagten geht hervor, daß zwischen den genannten Solen und beschränkt mischbaren Flüssigkeiten im Gebiet der Nichtmischbarkeit bei genügendem Dispersitätsgrad kein grundsätzlicher Unterschied besteht, sondern vielmehr eine weitgehende Analogie. Diese kennzeichnet sich im besonderen in dem hohen Temperaturkoeffizienten der Viskosität im Gebiet des kritischen Lösungspunktes beschränkt mischbarer Flüssigkeiten, wie ihn z. B. V. ROTHMUND¹ bzw. FRIEDLÄNDER² für die beschränkt mischbaren binären Systeme von Wasser mit Buttersäure, Iso-

¹ V. ROTHMUND, Z. physikal. Chem. 63, 1908, S. 64.

² J. FRIEDLÄNDER, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 385.

buttersäure, Phenol, bzw. für einzelne ternäre Systeme nachgewiesen hatten.

Bei dem Entmischen der oberhalb der kritischen Lösungstemperatur homogenen molekulardispersen Lösungen wird mit sinkender Temperatur ein kurzes, von Opaleszenzerscheinungen begleitetes Gebiet durchlaufen, in welchem die beiden Flüssigkeiten einen, kolloidalen Dimensionen entsprechenden Dispersitätsgrad aufweisen, bevor es zur Bildung grober disperser Emulsionen, bzw. zu völliger Entmischung kommt.

Die diesem Übergangsgebiet charakteristische oben erwähnte Viskositätsanomalie sowie die Opaleszenzerscheinung sind auch charakteristisch für wässrige, stark solvatisierte Sole.

Eine weitere Analogie zwischen solvatisierten Kolloiden und kritischen Flüssigkeitsgemischen bzw. gröberen Emulsionen ist neuerdings von Wo. OSTWALD mit MALSS³ nachgewiesen worden, indem kritische Flüssigkeitsgemische und auch grobe Suspensionen ebenso wie die solvatisierten Kolloide das Phänomen der Strukturviskosität zeigen: Ungültigkeit des HAGEN-POISEUILLESCHEN Gesetzes bei kleinen Drucken, starke Zunahme der Viskosität bei kleinen Fließgeschwindigkeiten.

Um die für solvatisierte Kolloide charakteristische Konzentrationsanomalie der inneren Reibung (starkes Ansteigen mit der Konzentration) an zweiphasigen Systemen zweier beschränkt mischbarer Flüssigkeiten nachzuweisen, schien es uns von Interesse, die innere Reibung solcher Systeme bei einem durch Rührung erzeugten, tunlichst hohen Verteilungsgrad zu messen, wobei man dann im Gebiete der Mischungslücke die innere Reibung von Emulsionen oder Emulsoiden bzw. von Modellsystemen von Emulsoiden messen würde.

Reibungsanomalien solcher Systeme, deren Untersuchung vor Kenntnisnahme der Arbeiten von Wo. OSTWALD und MALSS durchgeführt waren, werden sich im Sinne letzterer zum Teil auch auf Strukturviskosität zurückführen lassen.

Wird ganz allgemein eine Flüssigkeit in einer zweiten, gegebenenfalls mittels Peptisatoren — als welche hier an Stelle der in der Praxis verwendeten hydrophilen Kolloide Säure- und Alkalizusätze, ebenfalls durch die Veränderung der Grenzflächen-

³ The Australian Journ. of Exp. Biol. and Med. Sc., Vol. IX., 1932, S. 83; vgl. auch Diss. MALSS, Leipzig 1932/33, in deren Ergebnisse Einblick nehmen zu dürfen wir der Güte Prof. Wo. OSTWALDS verdanken; vgl. auch J. O. SIBREE, Trans. Faraday Soc. 26, 1930, S. 104.

schicht wirkend, Verwendung fanden — verteilt, so wird nach den Versuchen von Wo. OSTWALD ⁴, BRAILSFORD-ROBERTSON ⁵, FANTO und STRITAR ⁶, BANCROFT ⁷, NEWMAN ⁸ sowie FREUNDLICH und GANN ⁹, die Flüssigkeit, die in einem großen Überschuß vorhanden ist, notwendig Dispersionsmittel oder „geschlossene Phase“. Doch gibt es einen ziemlich ausgedehnten Bereich von Mengenverhältnissen, innerhalb dessen grundsätzlich sowohl die eine wie die andere Flüssigkeit geschlossene Phase werden kann. Das kritische Grenzverhältnis, bei dem die geschlossene Phase dispers wird, weil sich die Tropfen der dispersen Phase zur geschlossenen verschmelzen, kann offenbar erst dann erreicht werden, wenn diese Tropfen sich engstmöglich berühren, was bei Annahme gleich großer Tropfen bei einem Verhältnis der dispersen Phase zur geschlossenen von 74·04 zu 25·96 ¹⁰ zutrifft, so daß zwischen 26 und 74% also grundsätzlich *beide* Emulsionen möglich sind.

Bei Anwesenheit von Peptisatoren, die um den Tropfen der dispersen Phase eine gleichmäßige Hülle bilden sollen, hängt es von deren Natur ab, welche Flüssigkeit bevorzugtes Dispersionsmittel wird.

An einzelnen Versuchen des Systems Öl—Wasser hat BRAILSFORD-ROBERTSON ⁵ gezeigt, daß die innere Reibung im Gebiet des Überganges der einen Komponente zur anderen Komponente als Dispersionsmittel stark ansteigt, ohne daß Zähigkeitsmessungen über das gesamte Mischungsgebiet angestellt bzw. angegeben wurden. Während über einschlägige Versuche aus unserem Institut am System Öl—Wasser von uns an anderer Stelle berichtet wurde ¹¹, soll in dieser Arbeit über die Versuche mit dem System

⁴ Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. 6, 1910, S. 103; 7, 1910, S. 64.

⁵ BRAILSFORD-ROBERTSON, Kolloid-Z. 7, 1910, S. 7.

⁶ FANTO und STRITAR, J. prakt. Chem. 81, 1910, S. 564.

⁷ BANCROFT, J. phys. Chem. 17, 1913, S. 501; 19, 1915, S. 275; der namentlich auch Versuche von HOLDE, Kolloid-Z. 3, 1908, S. 270, berücksichtigt.

⁸ NEWMAN, J. phys. Chem. 18, 1914, S. 34.

⁹ FREUNDLICH und GANN, Internat. Zeitschrift f. phys. chem. Biologie 2, 1915, S. 1; siehe ferner auch GROSCHUFF, Kolloid-Z. 9, 1911, S. 257; BRIGGS, J. phys. Chem. 19, 1915, S. 210; BRIGGS und H. SCHMIDT, J. phys. Chem. 19, 1915, S. 478; BRIGGS, J. phys. Chem. 24, 1920, S. 121; BRIGGS, DU CASSÉ und L. H. CLARK, J. phys. Chem. 24, 1920, S. 147; M. H. FISCHER und Frl. HOOKER, Kolloid-Z. 18, 1916, S. 129, 242.

¹⁰ Wo. OSTWALD, loc. cit. unter 4; siehe auch BEIJERINK, Kolloid-Z. 7, 1910, S. 17.

¹¹ R. KREMANN, F. GRIENGL und H. SCHREINER, Kolloid-Z. 62, 1933, S. 61.

Phenol—Wasser berichtet werden, u. zw. bei verschiedenen, nach Zehnerpotenzen abgestuften konstanten Zusätzen von Salzsäure bzw. Alkalihydroxyd, da ja die Stabilität solcher Emulsionen bzw. der dazugehörigen kolloidalen Systeme, der Emulsoide, durch den Grad der Aufladung der Grenzschichten, die hier die Rolle des Peptisators spielen, und der vom Zusatz von fremden Elektrolyten abhängig ist, bestimmt wird.

Experimenteller Teil.

Zur Messung der inneren Reibung wurde eine auf der OSTWALDSCHEN Durchflußmethode basierende, in Fig. 1 abgebildete Apparatur verwendet, die gleichzeitig eine Rührung der Emul-

sion während des Abflusses gestattete. Sie bestand aus einem birnenförmigen Gefäß *B* von ungefähr 200 cm^3 Fassungsraum, an das eine etwa 8 cm lange Kapillare angeschmolzen war, die zwecks gleichmäßigen Abflusses schief abgeschliffen war. Das birnenförmige Gefäß sowie der größte Teil der Kapillare war durch einen Gummistopfen in einem elektrisch geheizten Wasserbad von einer mittels eines Thermoreglers mit einem elektrischen Relais konstant gehaltenen Temperatur von 50° eingebaut. Die eingewogenen Gemische wurden in das birnenförmige Gefäß gebracht, wobei die Kapillare unten zunächst durch eine Verschlußklappe geschlossen war. Mittels eines bis zum Boden reichenden gitterförmigen, durch einen Elektromotor mit einer Touren-

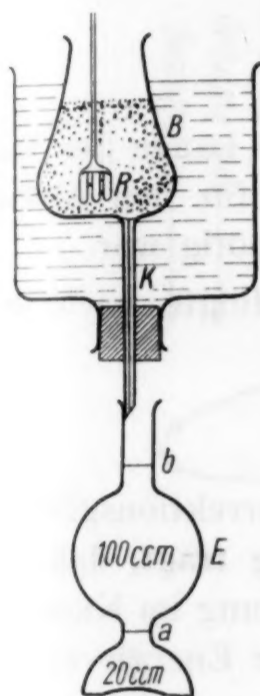


Fig. 1.

zahl von ungefähr 800 Touren pro Minute bewegten Rührers aus Glas wurden die Gemische durch 10 Minuten bis zur maximalen Homogenisierung gerührt. Zur Messung der inneren Reibung wurde nach Entfernung der Verschlußklappe die Flüssigkeit bzw. Emulsion in einen unter die Kapillare gestellten, dem Englerschen nachgebildeten Kolben fließen gelassen, bis der mit 20 cm^3 bemessene Vorlauf die Marke *a* des unteren Halses des Kolbens erreicht hatte. Sodann wurde mittels Stoppuhr die Zeit bestimmt, die nötig war, um unter stetem Rühren weitere 100 cm^3 der Flüssigkeit ausfließen zu lassen, was dann erfolgt war, bis die zweite obere Marke *b* erreicht war.

Wenn die Rührgeschwindigkeit eine gleichmäßige war, lagen die Meßfehler innerhalb einer Grenze von 1%. Jede Messung wurde fünf- bis sechsmal wiederholt und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen. Vor allem um die Größe des Einflusses des Rührens festzustellen, wurde im gleichen Apparat die innere Reibung der binären Gemische auch ohne Rührung gemessen, wobei naturgemäß im Gebiet der Mischungslücke die innere Reibung der beiden homogenen, im Scheidetrichter vorher getrennten Schichten gesondert ermittelt wurde.

Zur Verwendung kamen im Laufe der Versuche zwei Apparate mit den Kapillaren K_1 und K_2 . Die Dimensionen der Kapillaren sind in beistehender Übersicht angegeben. In der ersten

	r	l	t	p
K_1	0.59	12.10	119	1.7585
K_2	0.64	11.20	94	1.666

Zahlenkolonne ist der Radius, in der zweiten die Länge der Kapillaren, in der dritten die Zeit angegeben, die für den Abfluß von 100 cm^3 der „Eichsubstanz“ Wasser bei 50° nötig war.

Die Berechnung der inneren Reibung erfolgte nach der POISEUILLESCHEN Formel:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 l v} - \frac{v d}{\pi 8 l t}$$

unter Berücksichtigung des HAGENBACHSCHEN Korrektionsgliedes, das dem dadurch entstehenden Fehler Rechnung trägt, daß der Druck nicht nur allein zur Überwindung der Reibung im Kapillarrohr, sondern auch zur Erteilung von kinetischer Energie an die ausfließende Flüssigkeit verwendet wird.

Es bedeutet hier r den mikroskopisch ausgemessenen Radius, l die Länge der Kapillare in cm , v das Volumen der ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge, t die dazu notwendige Zeit in Sekunden, d die Dichte der Flüssigkeit, die nach additivem Ansatz aus der Dichte der Komponenten berechnet wurde, und p die mittlere zeitliche Druckhöhe der Flüssigkeit.

Diese wurde für Wasser aus obiger Reibungsformel mittels des bekannten Reibungswertes für Wasser bei 50° , der nach THORPE und RODGER¹² 0.00554 beträgt, errechnet, ist für die beiden Kapillaren K_1 und K_2 in der vierten Spalte obiger Übersicht

¹² THORPE und RODGER, Phil. Trans. London 185 A, 1894, S. 397; 189 A, 1897, S. 71.

angegeben und wurde in erster Annäherung als Konstante auch für die binären Gemische eingesetzt.

Die Anwendung der POISEUILLESCHEN Formel auf unsere Versuche erscheint auch im homogenen Gebiet nicht streng, sondern

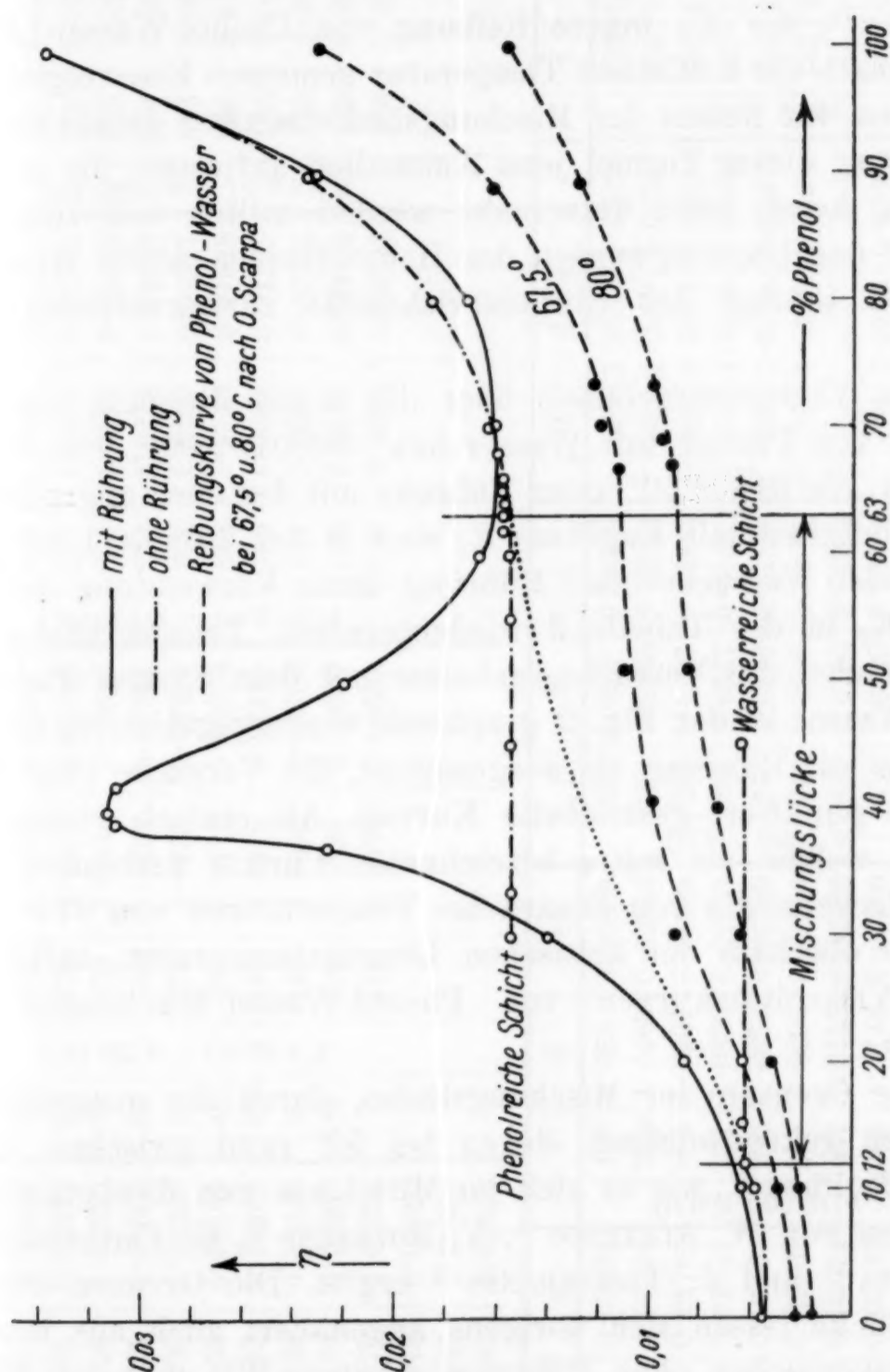


Fig. 2.

nur angenähert erlaubt, da ja bis zu einem gewissen Grade eine durch die Rührung hervorgerufene turbulente Strömung vorliegt.

Doch ist der Fehler, der so gemacht wird, besonders im Verhältnis zum gesamten Erscheinungsbild nur relativ klein und vernachlässigbar, da, wie wir aus Fig. 2 ersehen, sich die im

Gebiet der homogenen Lösungen mit und ohne Rührung gemessenen Reibungswerte nur unerheblich unterscheiden. Außerdem erscheint die angenäherte Berechnung der absoluten Werte der inneren Reibung nach der POISEUILLESCHEN Formel wünschenswert, um unsere Ergebnisse mit denen der Arbeit von O. SCARPA¹³, der die innere Reibung von Phenol-Wasser-Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur gemessen hat, vergleichen zu können. Im Gebiet der Mischungslücke werden dann eben bei Anwendung dieser Formel jene Anomalien auftreten, die in vorliegender Arbeit eben untersucht werden sollten und zum Teil auch auf das Ungültigwerden des HAGEN-POISEUILLESCHEN Gesetzes, zum Teil infolge der Strukturviskosität zurückzuführen sein werden.

Die Versuchsergebnisse über die innere Reibung von Gemischen von Phenol mit Wasser bzw. 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1 n. HCl, bzw. NaOH bei 50° unter Rührung mit der oben angegebenen Geschwindigkeit mit Kapillare K_1 sind in der Tabelle 1, die entsprechenden Versuche ohne Rührung unter Verwendung der Kapillare K_2 in der Tabelle 2 wiedergegeben. Zwecks Diskussion sind zunächst die Versuchsergebnisse mit dem System Phenol—reines Wasser in der Fig. 2 graphisch wiedergegeben, u. zw. die Versuche mit Rührung als ausgezogene, die Versuche ohne Rührung als punktiert gestrichelte Kurven. Als einfach gestrichelte Kurven, welche die mit ● bezeichneten Punkte verbinden, sind vergleichsweise die von SCARPA bei Temperaturen von 67.5° bzw. 80°, also oberhalb der kritischen Lösungstemperatur, aufgenommenen Viskositätskurven von Phenol-Wasser-Mischungen eingetragen.

Die Grenzen der Mischungslücke, durch die ausgezogenen Ordinaten gekennzeichnet, liegen bei 50° rund zwischen 12.1% bis 62.8% Phenol, wie es sich im Mittel aus den diesbezüglichen Versuchen von W. ALEXEJEV¹⁴, V. ROTHMUND¹⁵, G. FRIEDLÄNDER¹⁶, O. SCARPA¹⁷ und J. TIMMERMANN¹⁸ ergibt. Die Grenzen der Mischungslücke lassen sich übrigens angenähert auch aus unseren Reibungsversuchen ohne Rührung ableiten. Wie man aus Fig. 2

¹³ O. SCARPA, Cimento 5, 1903, S. 5, 117; J. chim. phys. 2, 1904, S. 447.

¹⁴ W. ALEXEJEV, Wied. Ann. 28, 1886, S. 305.

¹⁵ V. ROTHMUND, Z. physikal. Chem. 26, 1898, S. 433.

¹⁶ G. FRIEDLÄNDER, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 389.

¹⁷ O. SCARPA, J. physic. Chem. 2, 1904, S. 447.

¹⁸ J. TIMMERMANN, Z. physikal. Chem. 58, 1907, S. 184.

Tabelle 1

% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η
0	40.3	1.053	0.03330	100	40.3	1.053	0.03330
10	40.3	1.053	0.03330	90	40.3	1.053	0.03330
20	40.3	1.053	0.03330	80	40.3	1.053	0.03330
30	40.3	1.053	0.03330	70	40.3	1.053	0.03330
40	40.3	1.053	0.03330	60	40.3	1.053	0.03330
50	40.3	1.053	0.03330	50	40.3	1.053	0.03330
60	40.3	1.053	0.03330	40	40.3	1.053	0.03330
70	40.3	1.053	0.03330	30	40.3	1.053	0.03330
80	40.3	1.053	0.03330	20	40.3	1.053	0.03330
90	40.3	1.053	0.03330	10	40.3	1.053	0.03330
100	40.3	1.053	0.03330	0	40.3	1.053	0.03330

% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η	t	d	η	t	d	η		
100	493	1.053	0.03339	100	493	1.053	0.03339	Phenol — n/1000 HCl					493	1.053	0.03339
90	351	1.0465	0.02330	90	351	1.0470	0.02329	Phenol — n/100 HCl					346	1.0465	0.02293
80	276	1.0401	0.01725	80	276	1.0411	0.01785	Phenol — n/100 HCl					283	1.0401	0.01836
70	253	1.0336	0.01615	70	253	1.0351	0.01616	Phenol — n/100 HCl					255	1.0336	0.01630
60	260	1.0271	0.01669	60	260	1.0291	0.01668	Phenol — n/100 HCl					264	1.0271	0.01698
50	334	1.0206	0.02203	50	277	1.0230	0.01794	Phenol — n/100 HCl					335	1.0206	0.02217
42	460	1.0155	0.03109	40	260	1.0172	0.01670	Phenol — n/100 HCl					269	1.0142	0.01736
40	463	1.0142	0.03139	30	195	1.0112	0.01170	Phenol — n/100 HCl					185	1.0077	0.01100
39	461	1.0136	0.03116	20	146	1.0052	0.00784	Phenol — n/100 HCl					155	1.0012	0.00862
37	344	1.0122	0.02263	10	129	0.9993	0.00637	Phenol — n/100 HCl					129	0.9948	0.00638
30	223	1.0077	0.01394	0	118	0.9970	0.00539	Phenol — n/100 HCl					118	0.9883	0.00540
20	155	1.0012	0.00860					Phenol — n/100 HCl							
10	129	0.9948	0.00638					Phenol — n/100 HCl							
0	119	0.9883	0.00556					Phenol — n/100 HCl							

% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η
100	493	1.053	0.03339	100	493	1.053	0.03339	Phenol-n/100 NaOH					493	1.053	0.03339
90	353	1.0465	0.02344	90	353	1.0465	0.02344	Phenol-n/100 NaOH					354	1.0510	0.02349
80	276	1.0401	0.01785	80	282	1.0401	0.01829	Phenol-n/100 NaOH					298	1.0490	0.01946
70	255	1.0336	0.01631	70	251	1.0336	0.01601	Phenol-n/100 NaOH					267	1.0470	0.01717
60	264	1.0271	0.01698	60	275	1.0271	0.01780	Phenol-n/100 NaOH					244	1.0451	0.01547
50	333	1.0206	0.02202	50	355	1.0206	0.02361	Phenol-n/100 NaOH					234	1.0430	0.01510
42	448	1.0155	0.03024	42	437	1.0155	0.02956	Phenol-n/100 NaOH					—	—	—
40	464	1.0142	0.03137	40	461	1.0142	0.03160	Phenol-n/100 NaOH					220	1.0412	0.01366
38	451	1.0128	0.03042	38	433	1.0128	0.02898	Phenol-n/100 NaOH					—	—	—
30	206	1.0077	0.01263	30	202	1.0077	0.01233	Phenol-n/100 NaOH					182	1.0392	0.01071
20	145	1.0012	0.00778	20	150	1.0012	0.00818	Phenol-n/100 NaOH					158	1.0372	0.00878
10	128	0.9948	0.00629	10	128	0.9948	0.00630	Phenol-n/100 NaOH					129	1.0352	0.00629
0	119	0.9883	0.00556	0	119	0.9883	0.00550	Phenol-n/100 NaOH					117	1.0333	0.00519

Tabelle 2.

Phenol—Wasser				Phenol—n/10.000 NaOH				Phenol—n/1000 NaOH			
% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η	% Phenol	t	d	η
100	351	1·053	0·03335	100	351	1·053	0·03335	100	351	1·053	0·03335
90	253	1·0465	0·02334	90	253	1·0465	0·02334	90	253	1·0465	0·02333
80	209	1·0401	0·01873	80	209	1·0401	0·01873	80	209	1·0405	0·01886
70	187	1·0336	0·01637	70	187	1·0336	0·01637	70	188	1·0337	0·01647
68	184	1·0324	0·01605	68	184	1·0324	0·01605	65	176	1·0305	0·01517
66	183	1·0310	0·01594	66	183	1·0310	0·01594	63	172	1·0293	0·01474
65	182·3	1·0303	0·01587	65	182·3	1·0303	0·01587	55	172	1·0293	0·01474
64	182	1·0296	0·01583	64	182	1·0296	0·01583	45	172	1·0293	0·01474
63	181·3	1·0291	0·01581	63	181·3	1·0291	0·01583	30	172	1·0293	0·01474
62	181·8	1·0284	0·01581	62	181·8	1·0284	0·01581				
60	179	1·0284	0·01552	60	179	1·0284	0·01558				
55	181·8	1·0284	0·01581	55	181·8	1·0284	0·01581				
45	179	1·0284	0·01552	45	179	1·0284	0·01558				
30	179	1·0284	0·01552	30	179	1·0284	0·01558				
Untere Schicht				Untere Schicht				Untere Schicht			
45	101	0·9983	0·00642	45	101	0·9983	0·00642	45	100	0·9965	0·00626
30	100	0·9983	0·00638	30	100	0·9983	0·00638	30	100	0·9965	0·00626
15	100	0·9983	0·00638	15	100	0·9983	0·00638	15	100	0·9965	0·00626
12	100	0·9983	0·00618	12	100	0·9983	0·00618	12	100	0·9965	0·00626
10	97	0·9977	0·00587	10	97	0·9977	0·00587	10	96	0·9952	0·00573
0	94	0·9883	0·00548	0	94	0·9883	0·00548	0	94	9·9888	0·00556
Obere Schicht				Obere Schicht				Obere Schicht			

(Zu Tabelle 2.)

Phenol—n/100 NaOH					Phenol—n/10 NaOH					Phenol—n/1000 HCl				
% Phenol	t	d	η		% Phenol	t	d	y		% Phenol	t	d	y	
100	351	1.053	0.03335	Untere Schicht	100	351	1.053	0.03335	Untere Schicht	100	351	1.053	0.03335	Untere Schicht
90	255	1.0479	0.02354		90	255	1.051	0.02354		90	255	1.0465	0.02318	
80	208	1.0413	0.01862		80	209	1.0490	0.01871		80	210	1.0401	0.01884	
70	182	1.0349	0.01583		70	189	1.0470	0.01657		70	183	1.0336	0.01601	
65	176	1.0319	0.01517		65	181	1.0461	0.01569		65	174	1.0303	0.01499	
64	172	1.0313	0.01473		64	176	1.0458	0.01514		64	173	1.0296	0.01488	
63	172	1.0309	0.01474		63	172	1.0457	0.01470		63	172	1.0291	0.01476	
55	172	1.0309	0.01474		62	170	1.0455	0.01448		55	171	1.0291	0.01465	
45	172	1.0309	0.01474	Untere Schicht	61	169	1.0453	0.01438	Untere Schicht	45	173	1.0291	0.01488	Untere Schicht
30	172	1.0309	0.01474		60	169	1.0451	0.01438		30	172	1.0291	0.01476	
					59	169	1.0449	0.01438						
					58	169	1.0449	0.01438						
					45	169	1.0449	0.01438						
					30	169	1.0449	0.01438						
45	100	1.0020	0.00624	Obere Schicht	45	100	1.0354	0.00612	Obere Schicht	45	102	0.9983	0.00651	Obere Schicht
30	100	1.0020	0.00624		30	100	1.0354	0.00612		30	102	0.9983	0.00651	
15	100	1.0020	0.00624		15	100	1.0354	0.00612		15	103	0.9983	0.00665	
11.5	100	1.0020	0.00624		11	100	1.0354	0.00612		13	102	0.9983	0.00651	
5	97	0.9954	0.00587		6	97	1.0343	0.00571		12	102	0.9983	0.00651	
0	94	0.9928	0.00547		0	92	1.0333	0.00512		10	97	0.9977	0.00585	
										0	94	0.9883	0.00547	

sieht, fällt die innere Reibung der phenolreichen homogenen Mischungen, bzw. steigt die innere Reibung der wasserreichen Mischungen zu je einem Grenzwert, der jeweils der gesättigten phenolreichen, bzw. der gesättigten wasserreichen Schicht entspricht. Beide Grenzwerte bleiben natürlich im Gebiet der Mischungslücke konstant, so daß innerhalb dieser die Reibungskurve durch zwei Horizontale ausgedrückt wird, deren Schnittpunkte mit dem ab- bzw. ansteigenden Ast der Reibungskurve im homogenen Gebiet mit den Grenzen der Mischungslücke zusammenfallen sollen. Allerdings sind wegen flachen Verlaufes, besonders auf der phenolreichen Seite, die Schnittpunkte nicht ganz eindeutig festzustellen, weshalb es zweckmäßig ist, die Grenzen der Mischungslücke durch visuelle Feststellung des Eintrittes der dauernden Trübung festzulegen. Genauer und in guter Übereinstimmung mit dem aus Trübungsversuchen abgeleiteten Werten lassen sich, wie sie M. PESTEMER und O. PLATTEN¹⁹ an unserem Institute gezeigt haben, die Grenzen der Mischungslücke durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen. Dies hatte eine besondere Bedeutung deshalb, um die bislang unbekannten Grenzen der Mischungslücke von Phenol mit HCl- bzw. NaOH-Lösungen der oben angegebenen Konzentrationen in einfacher Weise festlegen zu können. Im Gebiet der homogenen Gemische verlaufen die von uns bei 50° festgelegten Teilkurven der inneren Reibung ganz konform den bei 67·5 bzw. 80° von SCARPA bestimmten, die entsprechend der angewandten höheren Temperatur natürlich tiefer, d. h. bei kleineren Reibungswerten, liegen. Innerhalb des Gebietes der Mischungslücke wurde auch die extrapolatorische Verlängerung der Äste der Reibungskurve in den beiden homogenen Gebieten bei 50°, als punktierte Kurve in Fig. 2 gezeichnet, konform den SCARPASCHEN Reibungskurven, so daß eine solche hypothetische Kurve ebenso wie die SCARPASCHEN Kurven zwei Wendepunkte zeigen würde, wie sie nach SCARPA bei 15% und 58% Phenol liegen.

Aus der ausgezogenen, auf die Versuche *mit* Rührung bezüglichen Kurve sieht man, daß sich die Diskontinuität der inneren Reibung in der Nähe der Grenze der Mischungslücke verwischt und die Reibungskurve, von Phenol stetig fallend, durch ein Minimum gehend, zu einem Maximum innerhalb der Mi-

¹⁹ M. PESTEMER und O. PLATTEN, Monatsh. Chem. 1933, in Vorbereitung bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 1932, in Vorbereitung.

schungslücke ansteigt, um dann wieder stetig zum Wert der inneren Reibung des Wassers abzufallen. Das Maximum liegt deutlich bei 40% Phenol und fällt auf der wasserreichen Seite steiler ab als auf der phenolreichen Seite und unterscheidet sich in der Lage deutlich von der Zusammensetzung des kritischen Lösungspunktes der nach TIMMERMANN bei 36.5% Phenol und 65.7°, nach ROTHMUND bei 35.9% Phenol und 68.8°, nach FRIEDLÄNDER bei 30.93% Phenol und 66.06°, nach SCARPA bei 30.72% Phenol und 65.8° und nach ALEXEJEW zwischen 26.15—36.7% Phenol und 67° liegt.

Wie schon oben erwähnt, fällt im Gebiete der homogenen Gemische die Kurve der inneren Reibung unter Rührung nahe zusammen mit der ohne Rührung, und im besonderen sind die Reibungswerte in beiden Fällen sowohl für Wasser und in noch ausgeprägterem Maße für Phenol nahezu identisch. Der Reibungswert von Phenol beträgt nach unseren Versuchen mit Rührung 0.0339 und ohne Rührung 0.0333, während O. SCARPA bei 55.45° einen Wert von 0.02906, F. B. THOLE²⁰ bei 45° einen Wert von 0.04036 fand. Interpoliert man graphisch zwischen diesen beiden Werten, so erhält man für Phenol bei 50° einen absoluten Wert der inneren Reibung von 0.034, was mit unserem obigen Werte gut übereinstimmt.

Die Ursache des Auftretens der maximalen Reibung wird sicher durch eine Reihe von Umständen bewirkt. Wenn wir absehen von dem durch reine Strukturviskosität bedingten Ansteigen der Viskosität, müssen wir daran denken, daß auf der wasserreichen Seite die Phenolteilchen, auf der phenolreichen Seite die Wasserteilchen die disperse Phase darstellen, die durch weitere Zwischenräume, erfüllt von der „geschlossenen Phase“ des Dispersionsmittels Wasser bzw. Phenol getrennt sind. Im mittleren Gebiet, wo die Unterschiede der dispersen Phase und Dispersionsmittel immer mehr verschwinden, drängen sich die Teilchen der ersteren infolgedessen so dicht aneinander, daß nur äußerst feine, ja ultramikroskopische Häutchen des Dispersionsmittels der geschlossenen Phase sie voneinander trennen. In diesen feinen Lamellen erfordert die Verschiebung der Flüssigkeitsteilchen nach der POISEULLESCHEN Gleichung eine erhebliche Arbeit und bedingt eine hohe Zähigkeit.

Man sollte also von diesem Gesichtspunkte meinen, daß das Maximum der inneren Reibung jenem Konzentrationspunkt ent-

²⁰ F. B. THOLE, Z. physikal. Chem. 74, 1910, S. 638.

spricht, wo die beiden Komponenten einen Wechsel als Dispersionsmittel und disperse Phase erleiden.

Doch spielt hier noch die Ladung der Grenzschicht durch selektive Ionenadsorption, deren Wert für den Peptisationsgrad, also die Teilchengröße, bestimmend ist, eine Rolle.

Wenn diese Ladung der Doppelschicht, für die wir an der Phenolseite ein negatives, an der Wasserseite durch H-Ionen ein positives Vorzeichen a priori annehmen können, als solche auf die Lage des kritischen Umschlagpunktes der beiden Phasen eine Rolle spielt, so ist sie auch bestimmend für die Teilchengröße, und diese für die Zähigkeit.

Die Teilchen unserer Emulsion sind relativ groß, erheblich größer als die der Suspensioide, die ihrerseits auch eine geringere Zähigkeit zeigen, die nur wenig größer ist, als sie das Dispersionsmittel hat. Sie sind aber auch größer als die der Emulsoide. Bedeutende Zähigkeitszunahme beobachten wir vornehmlich bei Koagulation, bei der die disperse Phase zunächst eine äußerst lockere, schwammige Struktur, erheblich geringerer Dichte besitzt, als ihrer für die Zähigkeit vor der Koagulation bei feinerem Verteilungsgrad maßgebenden Eigendichte entspricht. Vornehmlich steigender Gehalt der dispersen Phase am Dispersionsmittel, Wasser, bewirkt Zunahme der Zähigkeit und wir sehen daher, daß die Emulsionskolloide bzw. lyophilen Kolloide mit ihrer stark solvatisierten und daher aus größeren Teilchen bestehenden dispersen Phase eine relativ große Zähigkeit haben.

Wir dürfen also in den stark gerührten Phenol-Wassermischungen im Gebiet der Mischungslücke mit dem steilen Anstiege der inneren Reibung ein Modell des Überganges der gröberen Emulsionen zu den sich gleichfalls durch größere Zähigkeit auszeichnenden Emulsionskolloiden sehen.

Es wird somit die Lage und der Wert des Maximums nicht nur von der Art der Verteilung beider Phasen, sondern auch durch die Teilchengröße in der Emulsion bestimmt werden, u. zw. werden wir eine Zähigkeitsabnahme einerseits beim stärkeren Zusammenballen zu noch größeren Teilchen, anderseits bei weitgehender Zerteilung in der Richtung zur homogenen Phase, also zu molekulardispersen Systemen beobachten.

Demgemäß zeigen binäre Gemische im Gebiet der Mischungslücke oberhalb der kritischen Temperatur, also im molekulardispersen System mit sinkender Temperatur zunächst eine stetige Zunahme der inneren Reibung, die nach Durchlaufung eines

Maximums in der Nähe der kritischen Temperatur, der erfolgenden Entmischung über ein Gebiet mittlerer kolloidaler Dimensionen der beiden Flüssigkeitsschichten entsprechend, bei weiterem Sinken der Temperatur und Übergang zu grobdispersen Systemen wieder abnimmt.

Die Teilchengröße ist nun außer von dem Verhältnis der Mengen der beiden flüssigen Phasen von dem Wert der Ladung der Adsorptionsschicht bedingt. Von vornherein ist es wahrscheinlich, daß die Phenolphase negativ, die wässrige Phase positiv geladen ist, und in salzsaurer Lösung eine Ladungsvermehrung dieser Adsorptionsschicht erfolgt, in Alkalilösung eine Ladungsverminderung derselben bzw. vielleicht eine Umladung (Vorzeichenumkehr der Ladung) infolge von Phenolatbildung.

In den Systemen von Phenol mit wässriger Natronlauge bzw. Salzsäure der angegebenen Konzentrationen treten diese Stoffe als dritte Komponente auf.

Da die Gemische aus Phenol und den wässrigen Lösungen aus reinem Wasser und den dritten Komponenten hergestellt wurden, sind natürlich die Mengen NaOH und HCl, bezogen auf das binäre Gemisch Wasser-Phenol, nicht konstant, sondern nehmen mit zunehmendem Phenolgehalt jeweils stetig ab, um bei reinem Phenol Null zu werden. Das heißt, in dem betrachteten ternären System ist jeweils das Verhältnis von Wasser — und nicht der Summe von Phenol und Wasser — zur Menge NaOH bzw. HCl konstant, was für die weitere Diskussion von einiger Bedeutung ist.

Betrachten wir zunächst die Versuche ohne Rührung mit Lauge- bzw. Salzsäurezusätzen, denen Versuche über eine allfällige Verschiebung der Grenzen der Mischungslücke infolge der oben genannten Zusätze angeschlossen wurden.

Bei den Versuchen *ohne* Rührung erfolgt weder durch HCl- noch durch NaOH-Zusätze eine merkliche Änderung gegenüber dem System mit reinem Wasser weder im Gebiet der homogenen Gemische noch im Gebiet der Mischungslücke bezüglich der *wässrigen* Phase bei *sämtlichen* Zusätzen und in der *phenolreichen* Phase im allgemeinen bei *Säure*zusätzen. Dagegen wird in der phenolreichen Phase mit steigendem NaOH-Gehalt eine steigende, dem Absolutwert nach geringe Verminderung der Reibung beobachtet, wie es aus den strichpunktierten Kurven und Geraden in Fig. 3, die sich auf diese Versuche beziehen, zu ersehen ist.

Sowohl durch Trübungsversuche, als in Übereinstimmung mit ihnen durch Leitfähigkeitsversuche von PESTEMER mit PLATTEN¹⁹, wurde, wie aus den Daten beistehender Übersicht (ihre graphische Darstellung befindet sich im oberen linken Teil der Fig. 3) ersichtlich ist, festgestellt, daß von den Systemen mit

Elektrolyt- konzentration	% Phenol der Mischungslücke auf der wasserreichen Seite		% Phenol der Mischungslücke auf der phenolreichen Seite	
	unsere Trübungs- versuche	nach M. Pestemer und O. Platten	unsere Trübungs- versuche	nach M. Pestemer und O. Platten
NaOH 0·1 norm.	11·0	11·0	59·0	57·0
" 0·01 "	11·5	—	63·0	—
" 0·001 "	12·0	—	63·0	—
" 0·0001 "	12·0	—	62·0	—
Wasser	12·0	12·0	63·0	62·0
HCl 0·0001 norm.	12·0	—	63·0	—
" 0·001 "	12·0	12·0	63·0	63·0
" 0·01 "	12·0	12·0	64·0	64·0
" 0·1 "	12·0	12·0	68·0	68·0

0·1 n. HCl bis zu den Systemen mit 0·001 n. NaOH die Mischungslücke auf der wasserreichen Seite wie im System mit reinem Wasser bei 12% Phenol liegt, also keine Veränderung erfährt, und erst vom System mit 0·01 n. NaOH sich erkennbar nach geringerem Phenolgehalt verschiebt, der beim System mit 0·1 n. NaOH 10% Phenol beträgt.

An der phenolreichen Seite bleibt in dem System mit 0·01 n. HCl bis zu dem mit 0·01 n. NaOH die Grenze der Mischungslücke praktisch die gleiche wie bei dem mit Wasser, u. zw. bei rund 63% Phenol. Nur mit stärkerem HCl-Gehalt, bei 0·1 n., verschiebt sie sich, vermutlich wegen Rückdrängung der Dissoziation des Phenols nach höheren Phenolgehalten (bis 68%), anderseits in 0·1 n. NaOH vermutlich wegen der erst bei höherer NaOH-Konzentration genügend sich auswirkenden Phenolatbildung nach geringerem Phenolgehalt von rund 59% Phenol.

Bei den Versuchen mit Rührung, die in Fig. 3 durch ausgezogene Kurven mit den entsprechend verschiedenartig bezeichneten Meßpunkten dargestellt sind, sieht man, daß im homogenen Gebiet die genannten Zusätze der angewandten Konzentrationsbereiche im allgemeinen gleichfalls wenig ausmachen, nur auf der phenolreichen Seite erhöhen die Zusätze unterschiedslos die innere Reibung etwas, die $\frac{1}{10}$ n. Lauge verhältnismäßig am stärksten.

Die größten Unterschiede durch die genannten Zusätze treten bei Rührung im Gebiet der Mischungslücke auf, u. zw. sehr wahrscheinlich infolge der durch sie bedingten Änderung des

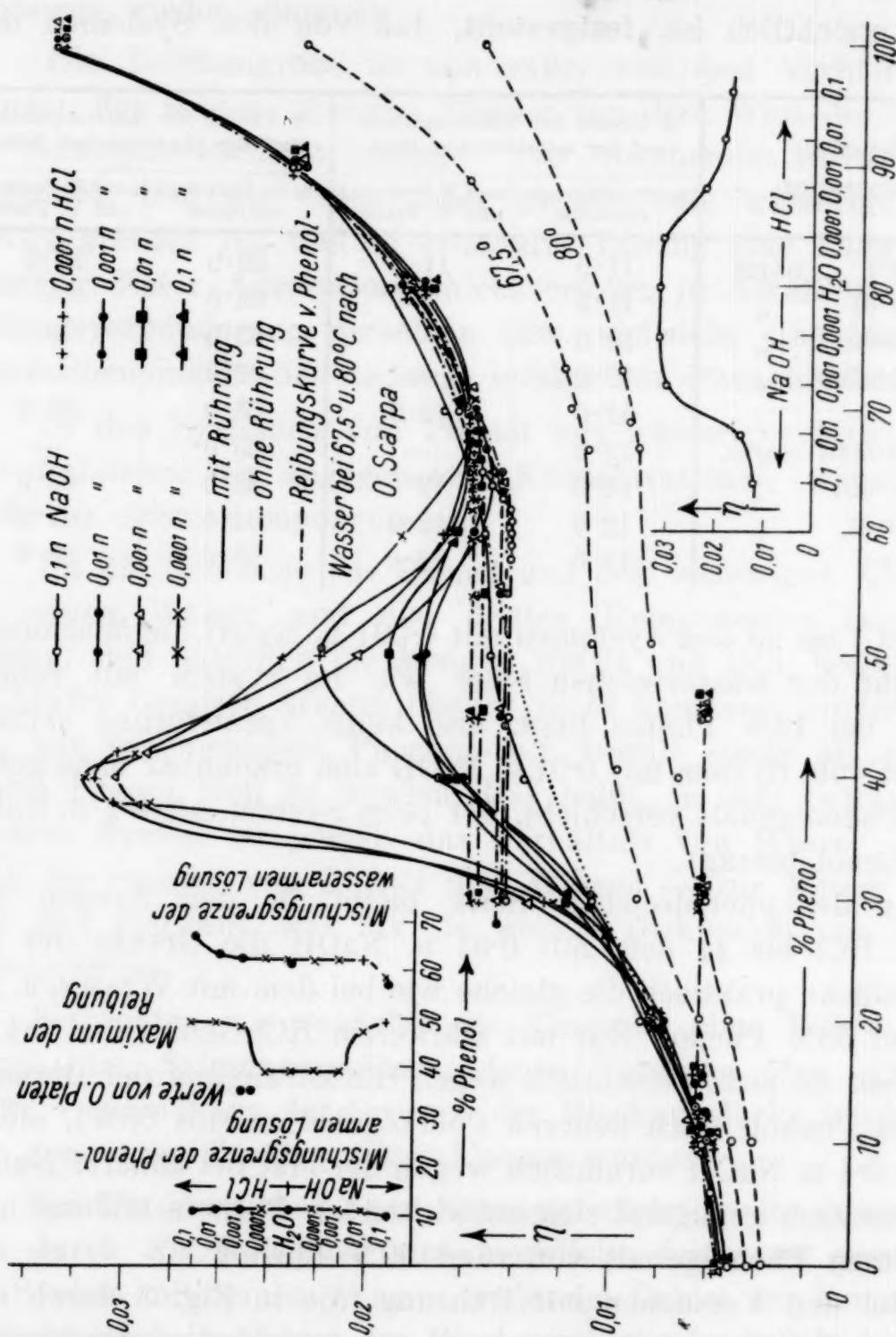


Fig. 3.

Wertes und vielleicht auch des Vorzeichens der Adsorptionsschicht an der Grenze der beiden flüssigen Phasen.

Man ersieht aus den einzelnen ausgezogenen Viskositätskurven sowohl, wie aus der in der Fig. 3 rechts unten dargestellten Abhängigkeit der maximalen Reibungswerte von der angewand-

usätze
v. sehr
g des

ten Säure- bzw. Laugenkonzentration, daß in den Systemen mit 1/10.000 n. HCl, der 1/10.000 n. NaOH und 1/1000 n. NaOH der maximale Reibungswert praktisch der gleiche bleibt, wie im System Phenol—reines Wasser. Nur unbedeutend ist der maximale Wert der inneren Reibung im System mit 1/10.000 n. NaOH höher. In diesen vier Systemen bleibt auch die Lage des Maximums die gleiche, u. zw. bei 40% Phenol (vgl. linke obere Zeichnung in Fig. 3).

Mit weiter steigendem Säuregehalt und in rascherem Maße mit weiter steigendem NaOH-Gehalt nimmt der Wert der maximalen Reibung stetig ab und gleichzeitig verschiebt sich die Lage des Maximums nach der phenolreichen Seite bis auf Werte von 50% Phenol.

Die Verminderung des maximalen Wertes im System Phenol mit 0.1 n. NaOH geht so weit, daß das Maximum nahezu einem Wendepunkt sich nähert und der Verlauf der Kurve der inneren Reibung sich in ihrer Form sehr stark dem Verlauf der Reibungskurve, im homogenen molekulardispersen Gebiet oberhalb des kritischen Punktes angleicht, wie sie SCARPA bei 67.5° bzw. 80° untersucht hat. Die Abnahme der inneren Reibung ist hier jedenfalls auf weitergehende Verteilung der beiden flüssigen Phasen mehr nach der Art der Verteilung kolloidaler Systeme zurückzuführen. Denn in dem Gebiet der Mischungslücke tritt mit dem System sowohl erst mit 1/10 n. HCl, als erst mit 0.1 n. NaOH jene Opaleszenz auf, die als Vorstadium der Entmischung beim Abkühlen eines beschränkt mischbaren Flüssigkeitsgemisches von Temperaturen oberhalb des kritischen Lösungspunktes in dessen Nähe auftritt und dem Durchlaufen kolloidaler Verteilungsgrade entspricht. Man darf also vermuten, daß in 1/10 n. Salzsäure eine negative Aufladung der Phenol- und eine positive der Wasserteilchen zu einem solchen Wert der Adsorptionsdoppelschicht erfolgt, wie er zur Stabilisierung kolloidaler Dimensionen nötig ist. Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration bedingt die Bildung größerer Teilchen; steigert man die Alkalikonzentration, so dürfte es zu einer Umladung in dem Sinne kommen, daß die wässrige Schicht durch OH'-Ionen negativ, die Phenolschicht infolge Phenolatbildung und Adsorption von Na-Ionen positiv geladen wird, es also gegenüber den wässrigen und salzsauren Lösungen zu einer Umladung der Adsorptionsschicht dem Vorzeichen nach kommt, wobei der Wert der Ladung der Doppelschicht wieder ein solcher ist, daß die Stabilisierung von Teil-

ns-
ts-
ll-
d-

chen solcher Dispersionsgrade ermöglicht wird, wie es zum Auftreten von Opaleszenzerscheinungen nötig ist.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß, wie besonders im System Phenol—Wasser gezeigt wurde, durch kräftiges Rühren beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische, im Gebiet der Mischungslücke Verteilungen hergestellt werden können, die durch maximale Werte der inneren Reibung sich auszeichnen und als Modellsystem von Übergängen zu den Emulsionskolloiden aufgefaßt werden können.

Durch geeignete Säure- bzw. Alkalizusätze wird eine weitgehende Peptisation, die mit einer Abnahme der inneren Reibung Hand in Hand geht, entsprechend steigender Verteilung in der *Richtung* molekular disperser Systeme hervorgerufen.

Das Auftreten, die Lage und die Werte der Maxima der Zähigkeit werden nicht nur allein durch die Verteilungsart der beiden Phasen bzw. durch Strukturviskosität bedingt, sondern sicher auch durch den Wert und das Vorzeichen der Ladung in deren Adsorptionsgrenzschichten, die natürlich wohl auch erstere beeinflussen wird, aber, wie vor allem die stärkere Veränderung der maximalen Werte der Reibung im Entmischungsgebiet durch Säure- und Alkalizusätze zeigt, durch Veränderung der Teilchengröße auf die Werte der inneren Reibung wirken.

Im Gebiet der Mischungslücke, wo — vielleicht ausgenommen in 0.1 n. HCl und 0.1 n. NaOH — kaum submikrone Verteilung vorliegt, dürfte eine Beeinflussung der inneren Reibung im Sinne von SMOLUCHOWSKI²¹, wie sie durch die, durch die Bewegung der geladenen Teilchen entstehenden kataphoretischen Ströme erfolgen könnte und die vom Elektrolytzusatz abhängig ist, kaum eine Rolle spielen, weil sich eine solche in genügendem Maße erst bei sub- oder amikronischer Verteilung auswirken kann und für die Frage der Stabilität überhaupt nicht in Frage kommt.

²¹ Zeitschr. f. Kolloidchem. 18, 1916, S. 190.

Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenen binären Aluminiumlegierungen und den Grad der Lösungsfähigkeit des Eisens in geschmolzenem Aluminium bei verschiedenen Temperaturen

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

ESTER INGE SCHWARZ und SIDY LE BEAU

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Gelegentlich eines Besuches im Grazer Institut besprach Herr Dr. RUDERER von den Erftwerken in Grevenbroich die Schwierigkeiten der Entfernung kleiner Mengen von Verunreinigungen, vor allem von Eisen, bei der Herstellung von Reinaluminium. Im Hinblick darauf schien es von Interesse, die Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumlegierungen erneut aufzunehmen, um die Frage zu untersuchen, ob es nicht gelingen würde, auf diesem Wege Eisen im Aluminium an einem Elektrodenende anzureichern. In liebenswürdiger Weise wurde uns durch Vermittlung Dr. RUDERERS von den Erftwerken in Grevenbroich zu diesem Zwecke Aluminium mit einem Gehalt von ungefähr 0.2% Fe kostenlos zur Verfügung gestellt und sei genannten Werken an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

Elektrolysenversuche mit Aluminiumlegierungen sind von R. GRUBER-REHENBURG und R. KREMANN¹, bzw. DELLACHER und R. KREMANN² angestellt worden, u. zw. in Schamottekapillaren.

Vor allem, um den Verhältnissen in der Praxis näherzukommen und bei der analytischen Bestimmung kleiner Metallmengen Analysenstücke größeren Gewichtes zur Verfügung zu

¹ R. GRUBER-REHENBURG und R. KREMANN, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 321, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 321.

² R. KREMANN und DELLACHER, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 385.

haben, haben wir Schamottetröge verwendet, wie sie bei den Elektrolysenversuchen mit Messing und Bronzen benützt wurden³. Die innere Länge dieser Tröge betrug nach dem Trocknen und Feuerschwund 20 cm, die Breite und Höhe des zur Aufnahme des Metalls bestimmten Raumes je 4 mm. Zur Herstellung des Trogmateri als wurde eine Masse aus zwei Teilen Schamottmehl, einem Teil Kaolin und einem Teil Tonerde, zu einem plastischen Teig geknetet, verwendet. Vor dem Gebrauch wurden die Tröge zwei Tage getrocknet und klingend hart gebrannt. Zur Erhitzung, auch während der Elektrolyse, diente ein Elektroofen, bestehend aus einer 30 × 22 × 16 cm betragenden Form aus Eisenblech, mit Schamottesteinen ausgekleidet, mit sechs eingebauten Siliziumkarbidstäben mit einer Glühlänge von je 18 cm, die über einen Regulierwiderstand an den städtischen Wechselstrom von 220 Volt angeschlossen wurden. Zunächst wurde in den Trögen eine

Kupfer-Aluminium-Legierung

bei Stromdichten von 3 und 5 Amp/mm², die durch Zusammenschmelzen der Komponenten in einem Schamottetiegel unter Verwendung von Borax als Decksalz hergestellt worden war, elektrolysiert. Als Elektroden dienten solche aus weichem Schmiedeeisen, die sich sonst in ähnlichen Fällen, z. B. bei der Elektrolyse von Bronzen und Messing in Trögen bei zirka 1000° und von Blei-Silber-Legierungen bei 800°, gut bewährt hatten, verwendet, da bei den hier in Frage kommenden hohen Versuchstemperaturen von rund 1000° die Kohlenelektroden und Graphitelektroden einem zu starken Abbrand unterliegen.

Durch analytische Bestimmung des Kupfers durch Fällung als Sulfid und Wägung als Kupferoxyd wurde die schrittweise Änderung des Kupfergehaltes einzelner Teilstückchen des erkalteten elektrolysierten Stabes vom Anoden- gegen das Kathodenende ermittelt, sowie aus der Gehaltssumme desselben der ursprüngliche Gehalt der Legierung an Kupfer, der in den beiden Versuchen 81.0 bzw. 84.4% betrug. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Aus der graphischen Darstellung der Änderung der Kupfergehalte vom Anoden- gegen das Kathoden-

³ R. KREMANN und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 53/54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138 Supplement, 1929, S. 203; R. KREMANN und E. J. SCHWARZ, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 26, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 296.

Tabelle 1.

Elektrolyse von Kupfer-Aluminium-Legierungen im Trog bei 1100° C und einer Elektrolysendauer von 4 Stunden.

Bedingungen der Elektrolyse	Stücknummer . .	+1	2	3	4	5	6	7	8	9	—10
Mittlere Zus. d. Leg. 80·0 % Cu, Stromstärke 60 Amp./dm ² , Elektrolysenefekt 1·6 % Cu	Länge in cm . . .	—	1	1·5	1·5	—	2	1·5	1·5	—	2
	Gewichts-% Cu. .	—	64·7	64·6	65·5	—	64·2	64·3	63·7	—	63·1
	Gewichts-% Al. .	—	12·4	13·5	—	—	10·4	16·9	20·8	—	29·6
	Gewichts-% Fe. .	—	12·9	21·9	—	—	25·4	18·8	15·4	—	7·3
Mittlere Zus. d. Leg. 84·4 % Cu, Stromstärke 100 Amp./dm ² , Elektrolysenefekt 3·1 % Cu	Länge in cm . . .	1	—	1·5	1·5	2	2	1·5	1·5	—	—
	Gewichts-% Cu. .	66·6	—	67·4	67·7	65·9	62·6	65·0	63·5	—	—
	Gewichts-% Al. .	16·1	—	—	10·0	4·2	—	14·9	22·2	—	—
	Gewichts-% Fe. .	17·3	—	—	22·3	29·9	—	20·1	14·3	—	—

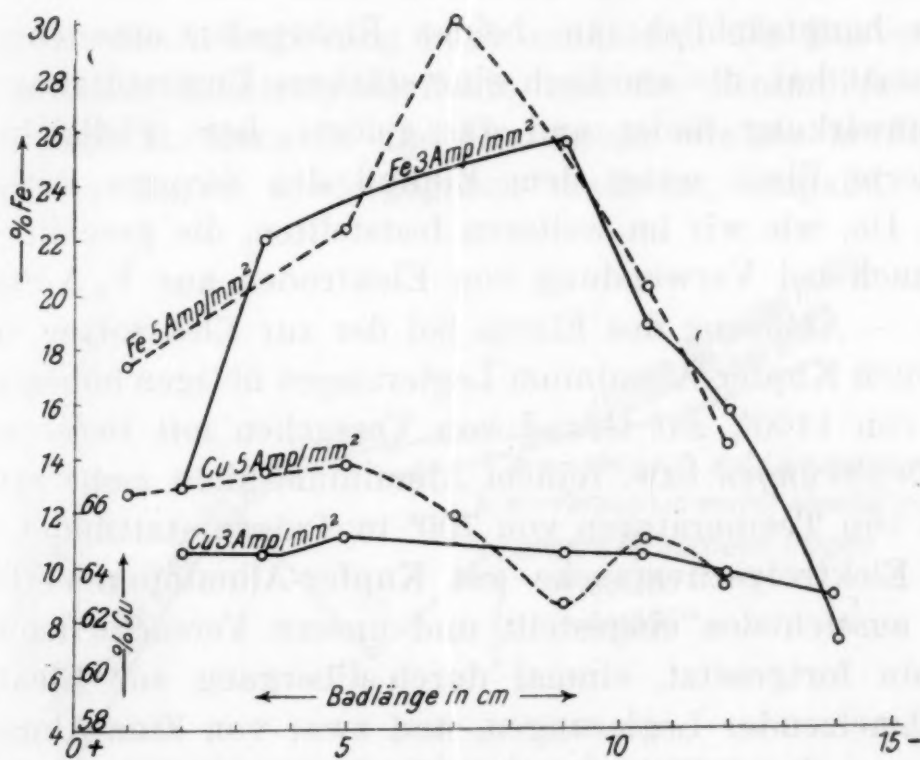


Fig. 1.

ende in Fig. 1 sieht man, daß sich das Kupfer anodisch, das Aluminium also kathodisch anreichert, ganz im Sinne der von R. KREMANN⁴ aufgestellten Spannungsreihe und die Elektrolysen-

⁴ R. KREMANN, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 306, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 306.

effekte bezüglich Kupfer, die sich zu 1·6 bzw. 3·1% schätzen lassen, mit steigender Stromdichte zunehmen, doch ist der Verlauf der Kurven durch starke Fehlerschwankungen entstellt, welche nicht auf Analysen- oder Arbeitsfehler zurückzuführen sein können, sondern in den sekundären Nebenerscheinungen bei der Elektrolyse bzw. der Erstarrung des elektrolysierten Fadens ihren Grund haben müssen.

Solche sind natürlich schon daraus zu erkennen, daß nach der Elektrolyse die Elektroden stark abgefressen waren, so daß der Verdacht bestand, daß sich Eisen von den Elektroden abgelöst und in dem Legierungsstab verteilt hatte. Aus diesem Grunde haben wir in den einzelnen Teilstücken auch das Eisen, u. zw. titrimetrisch, bestimmt. Sowohl aus der Tabelle 1 als aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Eisengehalte der Teilstücke vom Anoden- gegen das Kathodenende nach der Elektrolyse in Fig. 1 sieht man, daß sich ganz erhebliche Eisenmengen abgelöst hatten, die in der Mitte des Troges ein Maximum aufwiesen. Das Auftreten desselben kann man nur so deuten, daß hier hauptsächlich an beiden Elektroden eine chemische Lösung statt hat, die anodisch eine stärkere Unterstützung durch die Stromwirkung findet und das gelöste, bzw. vielleicht auch suspendierte Eisen unter dem Einfluß des Stromes kathodisch wandert. Da, wie wir im weiteren feststellten, die geschilderte — ebenso auch bei Verwendung von Elektroden aus V₂A-Stahl erfolgende — Ablösung des Eisens bei der zur Elektrolyse von geschmolzenen Kupfer-Aluminium-Legierungen nötigen höheren Temperatur von 1100°, auf Grund von Versuchen mit *tiefer schmelzenden Legierungen* bzw. reinem Aluminium nicht mehr bzw. erst oberhalb von Temperaturen von 700° in Trögen stattfindet, haben wir die Elektrolysenversuche mit Kupfer-Aluminium-Verbindungen als aussichtslos eingestellt und unsere Versuche nach zwei Seiten hin fortgesetzt, einmal durch Übergang zur Elektrolyse tiefer schmelzender Legierungen, und zwar von Zinn-Aluminium-Legierungen, deren Elektrolyse in Kapillaren bereits von R. KREMANN und DELLACHER durchgeführt worden war, und zum zweiten durch das Studium der Abhängigkeit des Lösungsvorganges des Eisens in Aluminium bzw. in Zinn-Aluminium-Legierungen von der Temperatur und vom Stromdichteinfluß.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse von
Aluminium-Zinn-Legierungen mit rund 85% Sn in Trögen,

u. zw. bei einer Temperatur von 660° , sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben und in Fig. 2 zur graphischen Darstellung gebracht. Während sich der Versuch mit der niedrigsten Stromdichte von 2.4 Amp./mm^2 bei einer ungefähr gleichen Zusammen-

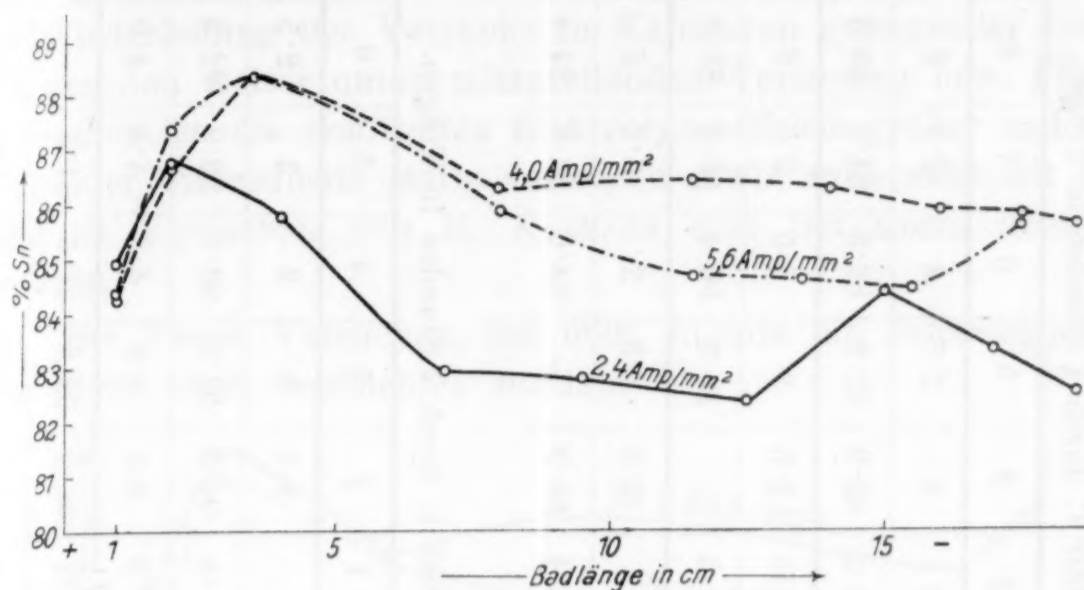


Fig. 2.

setzung der Sn-Al-Legierung noch annähernd der Kurve der Abhängigkeit der Elektrolyseeffekte von der Stromdichte in Kapillaren nach R. KREMANN und DELLACHER, wie sie in Fig. 3 als ausgezogene Kurve wiedergegeben erscheint, einpaßt, sind die

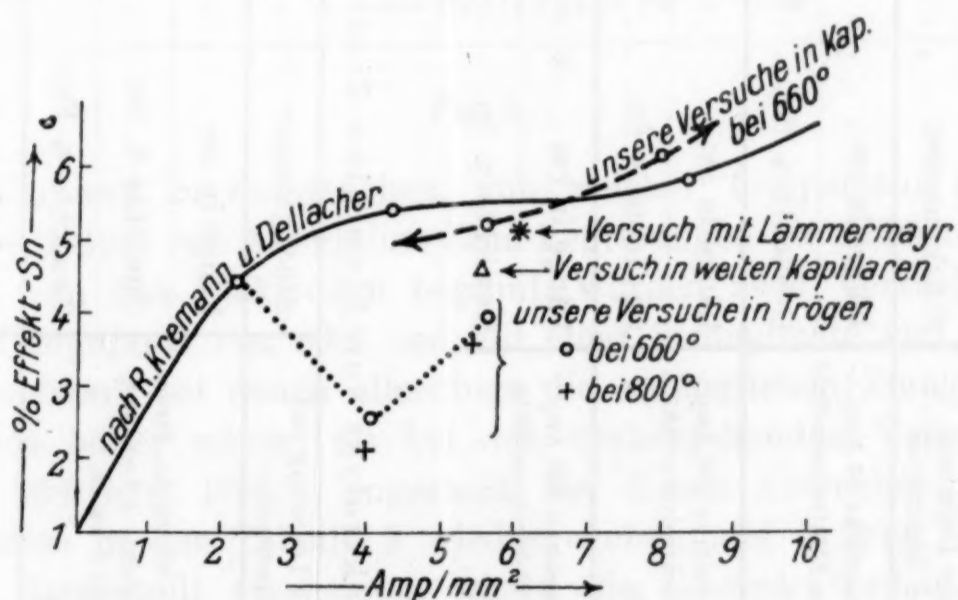


Fig. 3.

Effekte mit höherer Stromdichte ohne stetigen Zusammenhang mit steigender Stromdichte erheblich tiefer. Bei diesen Versuchen in Trögen tritt besonders stark eine unregelmäßige Verteilung der Konzentrationsänderung der Legierung an verschiedenen

Tabelle 2.
Elektrolyse von Aluminium-Zinn-Legierungen bei 660° C durch 4 Stunden in Trögen.

Zusammensetzung der Legierung und Bedingung der Elektrolyse	Stücknummer									
	+ 1	2	3	4	5	6	7	8	9	— 10
	Länge in cm									
	1	1	2	3	2.5	3	2.5	2	1.5	1
% Sn = 83.8 i. M., Stromstärke 50 Amp., Stromdichte 2.4 Amp/dm², Elektrolysenereffekt 4.3% Sn	84.9	86.8	85.8	82.9	82.8	82.3	84.3	83.3	82.5	82.7
	1	1	1.5	2.5	2	3.5	2.5	2	1.5	1
% Sn = 86.5% Sn, Stromstärke 100 Amp., Stromdichte 4 Amp., Elektrolysenereffekt 2.5% Sn	84.4	86.6	88.3	—	86.3	86.4	86.2	85.9	85.8	86.6
	1.3	1	1	2.5	2.3	2	3.2	2	2	—
% Sn = 85.9% Sn, Stromstärke 150 Amp., Stromdichte 5.6 Amp., Elektrolysenereffekt 3.92% Al	84.3	87.4	88.4	85.9	—	84.6	84.6	84.4	85.6	—

Tabelle 3.
Elektrolyse von Aluminium-Zinn-Legierungen bei 800° C durch 4 Stunden in Trögen.

Zusammensetzung der Legierung und Versuchsbedingungen	Stücknummer									
	+ 1	2	3	4	5	6	7	8		
	Länge in cm									
	1	1.5	3	3	3	2.5	2	1.5		
% Gehalt der Legierung 92.3% Sn, Strom- stärke 30 Amp., Stromdichte 4 Amp/dm², Elektrolysenereffekt 2.3% Sn	91.4	94.3	92.5	93.1	92.9	92.3	92.1	93.3		
	3.3	3.5	3.9	4.2	4.3	4.0	3.9	3.5		
% Gehalt der Legierung 91.7% Sn, Strom- stärke 108 Amp., Stromdichte 5.4 Amp/dm², Elektrolysenereffekt 3.6% Sn	90.1	93.9	92.3	91.6	91.3	—	90.3	90.9		
	3.0	3.3	4.0	4.2	4.8	—	4.3	3.9		

Stellen des Elektrolysiertroges in Erscheinung. Daß hier sehr wahrscheinlich sekundäre Einflüsse durch die Veränderung der äußeren Versuchsbedingungen beim Übergang von der Kapillare zum Trog vorliegen, macht der Umstand wahrscheinlich, daß bei Wiederholung der Versuche in Kapillaren genügender Enge, wie aus den weiter unten mitzuteilenden Versuchen bzw. Fig. 3 zu ersehen ist, die ermittelten Elektrolyseneffekte größer und mit steigender Stromdichte stetig ansteigen sowie auch nahe mit den früheren Versuchen von R. KREMANN und DELLACHER übereinstimmen.

Bei diesen Versuchen, bei 660°, konnte ein Inlösungsgehen von Eisen nicht beobachtet werden.

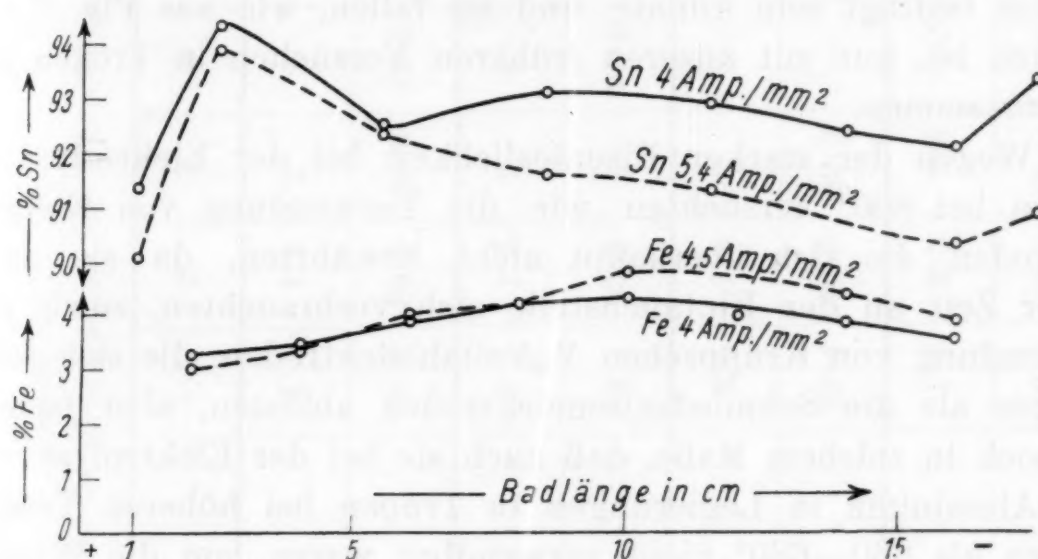


Fig. 4.

Um nun zu untersuchen, von welcher Temperatur an bei der Elektrolyse von Aluminium-Zinn-Legierungen die Ablösung des Eisens von den Elektroden beginnt, wurden zwei Versuche bei einer Temperatur von 800° und mit einer Stromdichte von 4 und 5.6 Amp/mm², bei denen allerdings die anfänglichen Zinngehalte erheblich höher waren, als bei den vorhergehenden Versuchen, u. zw. 96.6 bzw. 95.6%, angestellt. Bei diesen Versuchen, deren Ergebnisse in der Tabelle 3 wiedergegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt erscheinen, waren die Eisenelektroden abgefressen. Es wurde daher in den einzelnen Teilstückchen des Legierungsstabes neben dem Zinn- auch der Eisengehalt, u. zw. wieder titrimetrisch nach ZIMMERMANN-REINHARD⁵ ermittelt.

Der mittlere prozentische Gehalt betrug nach der Elektrolyse 3.9% bzw. 4.1% Fe, so daß der mittlere Zinngehalt auf 92.3

⁵ TREADWELL F. P., Quantitative Analyse, 11. Aufl. 1927, Deuticke S. 523.

bzw. 91·7 zurückging. Was die Verteilung des Eisens im elektrolysierten Legierungsstab anbelangt, so sieht man aus Fig. 4, daß der Eisengehalt von der Anodenseite gegen die Kathodenseite zunächst zunimmt und, ähnlich wie bei den vorbeschriebenen Versuchen mit Cu-Al-Legierungen, in der Nähe der Kathodenseite ein Maximum durchläuft, d. h. es hat neben der chemischen Auflösung, die durch eine anodische Auflösung unterstützt wird, eine Wanderung des Eisens nach der Kathode stattgefunden.

Was die bei diesen Versuchen in Trögen ermittelten Zinn-effekte anbetrifft, sind sie gleichfalls geringer, als den von R. KREMANN und DELLACHER gefundenen Werten entspricht, u. zw. in stärkerem Maße, als durch Vermehrung des anfänglichen Zinn-gehaltes bedingt sein könnte, und sie fallen, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, gut mit unseren früheren Versuchen in Trögen bei 660° zusammen.

Wegen der starken Eisenlöslichkeit bei der Elektrolyse in Trögen bei 800° versuchten wir die Verwendung von Kohlenelektroden, die sich überhaupt nicht bewährten, da sie nach kurzer Zeit an der Eintauchstelle sich verbrauchten, sowie die Verwendung von Kruppschen V₂A-Stahlelektroden, die sich wohl weniger als die Schmiedeeisenelektroden ablösten, aber immerhin noch in solchem Maße, daß auch sie bei der Elektrolyse von Zinn-Aluminium in Legierungen *in Trögen* bei höheren Temperaturen als 660—680° nicht verwendbar waren, um die Wanderung des Eisens in der Aluminiumlegierung zu studieren.

Wir gingen daher im weiteren auf die Verwendung von Kapillaren zurück, mit denen ja R. KREMANN und DELLACHER günstigere Resultate erhalten hatten. Aus unseren Elektrolysenversuchen mit

Aluminium-Zinn-Legierungen in Kapillaren

bei 760°, die in der folgenden Tabelle 4 wiedergegeben und in Fig. 5 zur graphischen Darstellung gebracht sind, sieht man — im besonderen aus den Effekteintragungen in Fig. 3 —, daß sich die beiden Versuche mit einem Durchmesser von 1·87 mm und Stromdichten von 5·6 und 8 Amp/mm² schon sehr den Versuchen von R. KREMANN und DELLACHER nähern, obschon beim letzten Versuch der Zinngehalt der Ausgangslegierung mit 91·3% etwas höher war als beim ersten Versuch mit 87% Sn. Auch ein von L. LÄMMERMAYR jun. angestellter Versuch in einer Kapillare ungefähr gleicher Enge mit 87·2% Sn und einer Stromdichte von

Tabelle 4.
Elektrolyse von Zinn-Aluminium-Legierungen bei 760° C durch 4 Stunden in Kapillaren.

Zusammensetzung der Legierung und Versuchsbedingungen	Stücknummer	+1	2	3	4	5	6	7	8	9	— 10
% -Gehalt der Legierung 87·0, Stromstärke 17 Amp., Stromdichte 5·6 Amp/mm ² , Durchm. = 1·87 mm, Elektrolyseneffekt 5·2 %	Länge in cm	1·5	1·5	2	2	2·5	2·5	2	2	1·5	1·5
	Gewichts-% Sn	88·9	89·5	88·6	87·5	86·7	86·3	86·1	—	85·7	84·3
% -Gehalt der Legierung 91·3, Stromstärke 24 Amp., Stromdichte 8 Amp/mm ² , Durchm. = 1·87 mm, Elektrolyseneffekt 6·2 %	Länge in cm	1·5	1·5	2	2	2·5	2·5	2	2	1·5	1·5
	Gewichts-% Sn	94·1	93·3	—	92·6	91·3	91·0	90·0	89·0	87·9	88·2
% -Gehalt der Legierung 88·0, Stromstärke 104 Amp., Stromdichte 6·5 Amp/mm ² , Durchm. = 4·5 mm, Elektrolyseneffekt 4·6 %	Länge in cm	1·5	1·5	2	2	2·5	2·5	2	2	1·5	1·5
	Gewichts-% Sn	91·4	90·0	89·2	—	87·4	87·4	87·1	—	86·9	87·2
Gehalt der Legierung 87·2 % Sn Stromdichte 6 Amp/mm ² , Temp. 660°, Elektrolyseneffekt 5·3 %	Länge in cm	1·8	2·5	2·6	2·5	2·8	2·4	2·3	1·8	—	—
	Gewichts-% Sn	89·0	89·4	88·6	87·5	88·1	87·2	87·0	87·8	83·3	—

6 Amp./mm² bei 660° der als vierter Versuch in Tabelle 4 eingetragen und gleichfalls in Fig. 5 zur graphischen Darstellung gebracht ist, gibt einen Effekt von 5.3%, der sich gut der KREMAN-DEL-LACHERSCHEN Kurve anpaßt (siehe Fig. 3, Punkt *). Da bei einem weiteren Versuch (dritter Versuch in Tabelle 4) mit einer Kapillare von mehr als doppeltem Durchmesser von 4.5 mm¹ sich

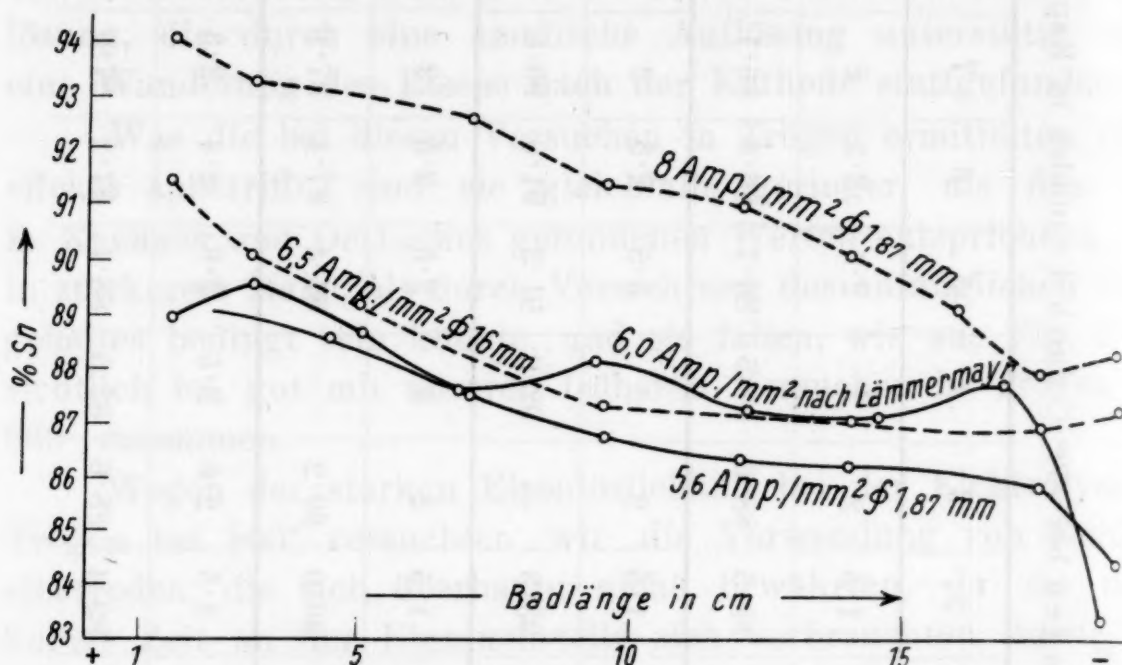


Fig. 5.

wieder ein kleinerer Effekt ergab, der zwischen die Trogversuche und die Versuche mit den engen Kapillaren fällt (siehe Fig. 3, Punkt Δ), kann man sagen, daß bei steigendem Querschnitt der Kapillaren vom Durchmesser 1.87 auf 4.5 mm bei höheren Stromdichten die Effekte ceteris paribus abnehmen und sich den bei den Trögen gewonnenen Werten nähern. Bei letzteren liegen also Abweichungen vor, welche systematisch zu verfolgen sind und mit steigendem Querschnitt der elektrolysierten Legierung größer werden, im Sinne einer Effektverkleinerung wirkend. Natürlich handelt es sich hierbei nicht nur um den reinen Querschnittseinfluß, sondern um sekundäre Störungen, die mit steigendem Querschnitt anwachsen.

Als für uns wichtiges Ergebnis bei den Versuchen in Kapillaren ergab sich, daß auch bei Temperaturen von 760° eine merkliche Auflösung der Eisenelektroden nicht erfolgte, u. zw. deshalb, weil im Gegensatz zum Arbeiten in Trögen, die in den Kapillarköpfen befindliche Grenzsicht Elektrode-Legierung eine tiefere Temperatur hatte als der elektrolysierte Faden, da die

¹ In Fig. 5 ist irrtümlich Durchm. 16 mm, statt richtig Durchm. 4.5 mm eingetragen.

Kapillarköpfe wegen ihrer genügenden Höhe weiter von den Heizstäben entfernt waren und wir zur Unterstützung dieses Temperaturunterschiedes den Ofen an diesen Stellen während der Elektrolyse nicht mit Asbest bedeckten.

Da die Löslichkeit der Eisenelektroden oberhalb einer relativ tief liegenden Temperaturgrenze vornehmlich bei der Elektrolyse von Aluminiumlegierungen beobachtet wurde, haben wir nun im weiteren

Versuche über die Löslichkeit der Eisenelektroden in reinem schmelzflüssigem Aluminium

bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung der vorbeschriebenen Tröge angestellt, u. zw. ohne Stromdurchgang und bei Stromdurchgang mit verschiedenen Stromdichten von 2.5, 5 und 6 Amp/mm², sowohl bei Verwendung von Elektroden aus Schmiedeeisen als solchen aus Kruppschem V₂A-Stahl. Die diesbezüglichen Versuche sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt, in denen die titrimetrisch bestimmten Eisengehalte in Stückabständen von je 2 cm vom Anoden- gegen das Kathodenende angegeben sind.

Die Abhängigkeit der Eisengehalte von der Länge des Abstandes zwischen den Elektroden ist in Fig. 6 zur graphischen Darstellung gebracht. Ergänzend sei dazu bemerkt, daß bei Temperaturen von 660° durch vier Stunden sowohl ohne Stromdurchgang als mit Stromdurchgang keine nennenswerten Mengen Eisen in das geschmolzene Aluminium gegangen waren. Man sieht deutlich, daß bei den Versuchen *ohne Stromdurchgang* sich von beiden Seiten von den Elektroden her das Eisen rein chemisch löst, indem an beiden Elektroden die gelösten Eisenmengen größer sind als in der Mitte, wohin sie durch Diffusion sich begeben. Die absoluten Mengen gelösten Eisens nehmen mit steigender Versuchsdauer und Temperatur zu. Entsprechend dem Umstande, daß mit steigender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit größer wird, ist auch bei 800° der Unterschied der Eisengehalte an den sich lösenden Eisenstäben und in der Mitte des Troges geringer.

Bei *Stromdurchgang* ist die Verteilung des Eisens in geschmolzenem Aluminium zwischen den beiden Eisenelektroden stets grundsätzlich die gleiche, wie wir es auch bei den vorbeschriebenen Versuchen der Elektrolyse von Kupfer- bzw. Zinn-Aluminium-Legierungen beobachtet hatten.

Tabelle 5.

Elek- troden- Material	Versuchs- tempe- ratur	Versuchs- dauer in Stunden	Strom- dichte in Amp/mm ²	Stücknummer der 2 cm langen Stücke zwischen den Elektroden	+	1	2	3	4	5	6	7	8	9	—	10
Schmiedeeisen- elektroden	720	4	0	deren Eisengehalt in %	3·68	1·92	1·94	1·88	—	1·87	2·05	1·88	2·00	2·88	—	—
	720	16	0		3·80	2·64	2·43	2·48	2·60	2·61	2·30	2·45	3·39	—	—	—
	800	4	0		5·71	5·34	5·24	5·36	5·46	5·41	5·30	5·31	5·42	5·93	—	—
	720	4	2·5		1·24	1·33	1·96	2·19	2·69	—	2·22	1·72	1·87	2·21	—	—
	720	16	2·5		2·92	2·38	3·03	—	4·23	4·40	4·11	2·62	—	2·14	—	—
	720	4	5		1·30	1·44	2·63	3·55	—	2·45	2·10	1·87	1·57	—	—	—
	720	16	5		3·68	3·96	4·02	4·10	5·75	5·55	5·36	4·64	3·99	—	—	—
	720	4	6		—	2·10	2·79	3·87	4·21	4·45	4·05	3·75	3·22	2·58	—	—
	720	16	6		4·10	4·23	4·68	5·01	6·44	6·24	6·03	5·44	4·38	—	—	—
	800	4	2·5		—	6·40	6·65	6·67	7·42	8·63	7·07	7·22	7·47	—	—	—
	800	4	5·0		5·99	7·07	8·75	9·60	10·27	9·75	9·00	8·78	6·99	—	—	—
	800	4	6·0		6·00	6·21	6·41	—	10·46	10·36	10·00	9·82	8·51	—	—	—
V ₂ A-Stahl- elektroden	800	4	2·5	deren Eisengehalt in %	6·21	6·24	6·41	7·51	7·55	7·64	—	6·42	—	5·79	—	—
	800	4	5·0		5·55	6·03	6·25	6·52	—	6·55	6·82	7·92	—	5·91	—	—
	800	4	6·0		7·36	7·66	8·25	—	8·68	8·77	10·40	—	8·59	7·26	—	—

Die gelösten Eisenmengen steigen etwa gegen die Mitte des Troges zu auf einen maximalen Gehalt, sind gewöhnlich größer als ceteris paribus ohne Stromdurchgang, u. zw. ist in

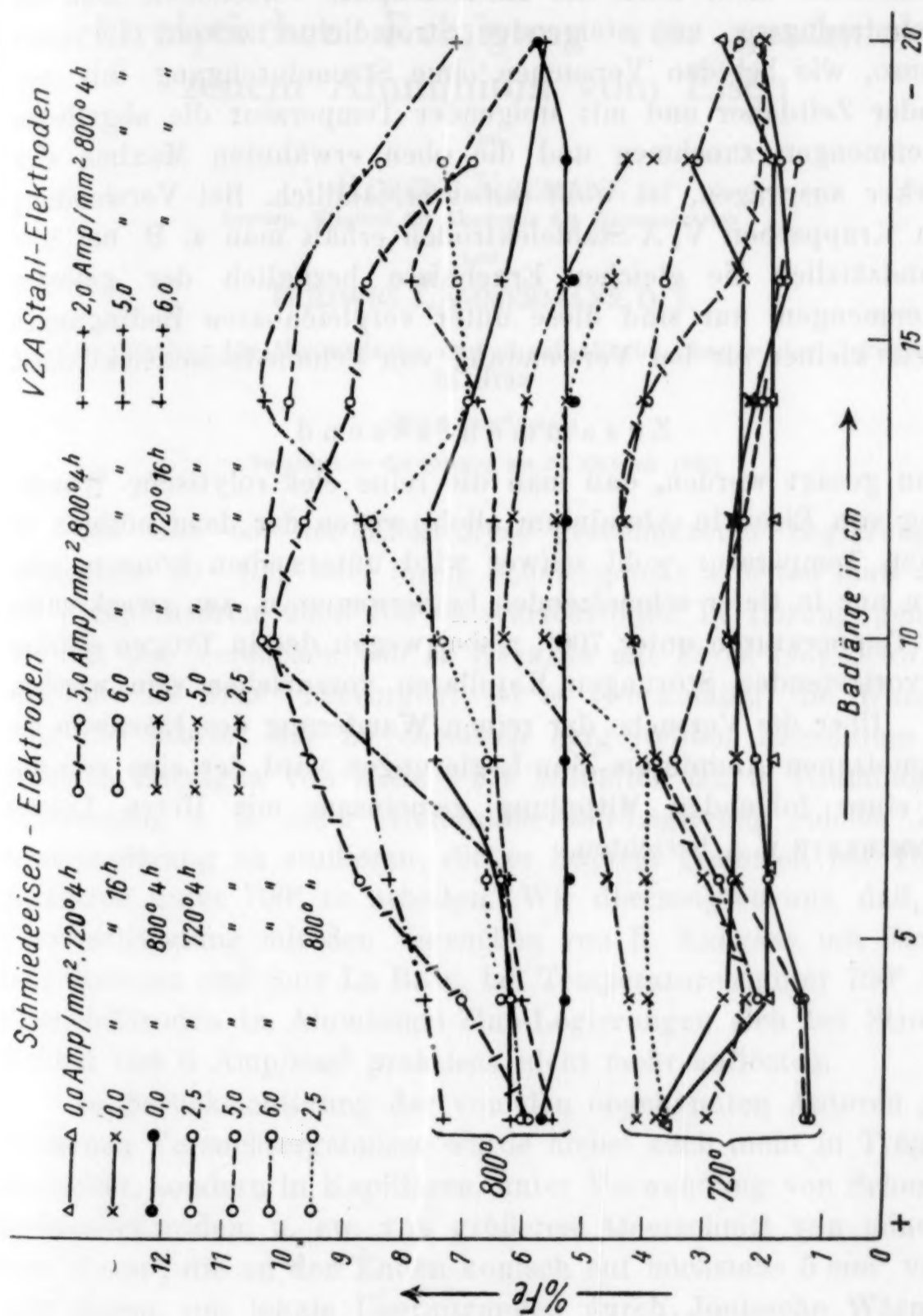


Fig. 6.

der Kathodennähe die Menge des Eisens jeweils größer als auf der Anodenseite.

Man kann also sagen, daß neben reiner chemischer Lösung auch eine Lösung durch den Strom erfolgt, u. zw. hauptsächlich

anodisch. Infolge der gleichzeitig erfolgenden kathodischen Wanderung des Eisens kommt es zur Ausbildung des Maximums.

Dementsprechend wird das Maximum auch mit steigender Stromdichte mehr nach der Kathodenseite verschoben. Daß bei Stromdurchgang mit steigender Stromdichte sowohl als auch ebenso, wie bei den Versuchen ohne Stromdurchgang, mit steigender Zeitdauer und mit steigender Temperatur die abgelösten Eisenmengen zunehmen und die oben erwähnten Maxima sich stärker ausprägen, ist wohl selbstverständlich. Bei Verwendung von Kruppschen V_2A -Stahlelektroden erhält man z. B. bei 800° grundsätzlich die gleichen Ergebnisse bezüglich der gelösten Eisenmengen, nur sind diese unter vergleichbaren Bedingungen etwas kleiner als bei Verwendung von Schmiedeeisenelektroden.

Z u s a m m e n f a s s e n d

kann gesagt werden, daß man die reine elektrolytische Wanderung von Eisen in Aluminium allein wegen der dazu nötigen zu hohen Temperatur wohl schwer wird untersuchen können, sondern nur in tiefer schmelzenden Legierungen, u. zw. zweckmäßig bei Temperaturen unter 700° , wobei wegen der in Trögen stärker hervortretenden Störungen Kapillaren vorzuziehen sein werden.

Über die Versuche der reinen Wanderung des Eisens in geschmolzenen Aluminium-Zinn-Legierungen wird der eine von uns in einer folgenden Mitteilung gemeinsam mit Herrn LUDWIG LÄMMERMAYR D. J. berichten.

Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Aluminium-Zinn-Legierungen, als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

LUDWIG LÄMMERMAYR D. J.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Da man bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen wenigstens 50—100° über ihrem Schmelzpunkt arbeiten muß und bei Temperaturen über 700° Eisenelektroden in Lösung gehen, wie aus den Versuchen von R. KREMANN mit ESTER INGE SCHWARZ und SIDY LE BEAU¹ hervorgeht, ist es zweckmäßig, die Wanderung des Eisens, das im chemisch hergestellten Aluminium in geringen Beträgen von zirka 0.2% enthalten ist, in Aluminiumlegierungen, z. B. einer Aluminium-Zinn-Legierung solcher Zusammensetzung zu studieren, die es bequem gestattet, bei Temperaturen unter 700° zu arbeiten. Wir überzeugten uns, daß, in Übereinstimmung mit den Versuchen von R. KREMANN mit ESTER INGE SCHWARZ und SIDY LE BEAU, bei Temperaturen unter 700° die Eisenelektroden in Aluminium-Zinn-Legierungen sich bei Stromdichten von 6 Amp/mm² praktisch nicht mehr auflösen.

In Berücksichtigung der von den obgenannten Autoren gewonnenen Versuchsergebnisse wurde hiebei auch nicht in Trögen gearbeitet, sondern in Kapillaren, unter Verwendung von Schmiedeeisenelektroden, u. zw. von größerem Querschnitt von mindestens 8 mm², die an den Enden konisch auf höchstens 5 mm² verengt waren, um lokale Überhitzungen durch Joulesche Wärme, die ein Inlösengehen von Eisen begünstigt hätte, zu vermeiden.

Der angewandte Elektroofen und die übrigen Versuchs-

¹ Siehe voranstehende Arbeit in der Monatsh. Chem. 61, 1933, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 809.

bedingungen waren die gleichen, wie sie von R. KREMAN, ESTER INGE SCHWARZ und S. LE BEAU verwendet worden waren. Nur erwies es sich zweckmäßig, die aus einer Mischung von $1\frac{1}{2}$ Teilen Schamottemörtel (Rosenthal, Steiermark) auf $\frac{1}{2}$ Teil pulverisierten Ton und 1 Teil Kaolin hergestellten Kapillaren nicht über Temperaturen von 1000° zu brennen, da sie sonst wohl härter und glasig sind, aber gegen Aluminium eine erhebliche Reaktionsfähigkeit (Abbranderscheinungen) aufweisen, was sich besonders bei der Elektrolyse von aluminiumreicheren Legierungen unangenehm bemerkbar machte. Auf diesen Umstand ist bei der Elektrolyse die hie und da beobachtete Abnahme des totalen Aluminiumgehaltes gegenüber der Ausgangslegierung zurückzuführen.

Um bei höherer Brenntemperatur (über 1000°) brauchbare, d. h. für die Elektrolyse höher schmelzender Legierungen nötige Kapillaren von gleicher Angriffsfestigkeit zu erhalten, muß man die Mischung aus gleichen Teilen Schamottemörtel und Kaolin unter Weglassung der Tonerde herstellen.

Die zur Elektrolyse verwendete Aluminium-Zinn-Eisen-Legierung wurde durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit 0.2% Eisen, wie wir es der gütigen Spende der Erftwerke in Grevenbroich verdanken, und Zinn in wechselndem Verhältnis unter einem Decksalz unter Zusatz von so viel Eisen hergestellt, daß der Eisengehalt rund 1.0% betrug.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse einer Reihe solcher Legierungen mit einer Stromdichte von 6 Amp/mm² in Kapillaren vom Durchmesser von 2 mm durch vier Stunden bei 660° sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, der auch ein mit SIDY LE BEAU angestellter Versuch angeschlossen erscheint.

Die analytische Bestimmung des Zinns in den einzelnen Teilstückchen der Legierung erfolgte bei diesem fünften Versuch der Tabelle durch Fällung des Zinns als Sulfid und Überführung in Oxyd. Da aber nach TREADWELL² und F. HENZ³ das schleimige Zinnsulfid Salze gern mit großer Hartnäckigkeit zurückhält, wurde bei den übrigen vier Versuchen das Zinn als Metall nach CLASSEN⁴ und nach FISCHER⁵ elektrolytisch aus den

² TREADWELL, Lehrbuch der quantitativen analytischen Chemie 2, S. 193.

³ F. HENZ, Z. anorg. Chem. 37, 1902, S. 39.

⁴ CLASSEN, Lehrbuch der Elektrochemie 5. Auflage, 1908, S. 85, Verlag Springer, Berlin.

⁵ FISCHER, Elektrolytische Schnellmethoden S. 137, Verlag Enke, Stuttgart.

Lösungen des Sulfids in farblosem Schwefelammon auf einer nach CLASSEN⁶ zuerst mit einer dünnen Kupferschicht überzogenen und

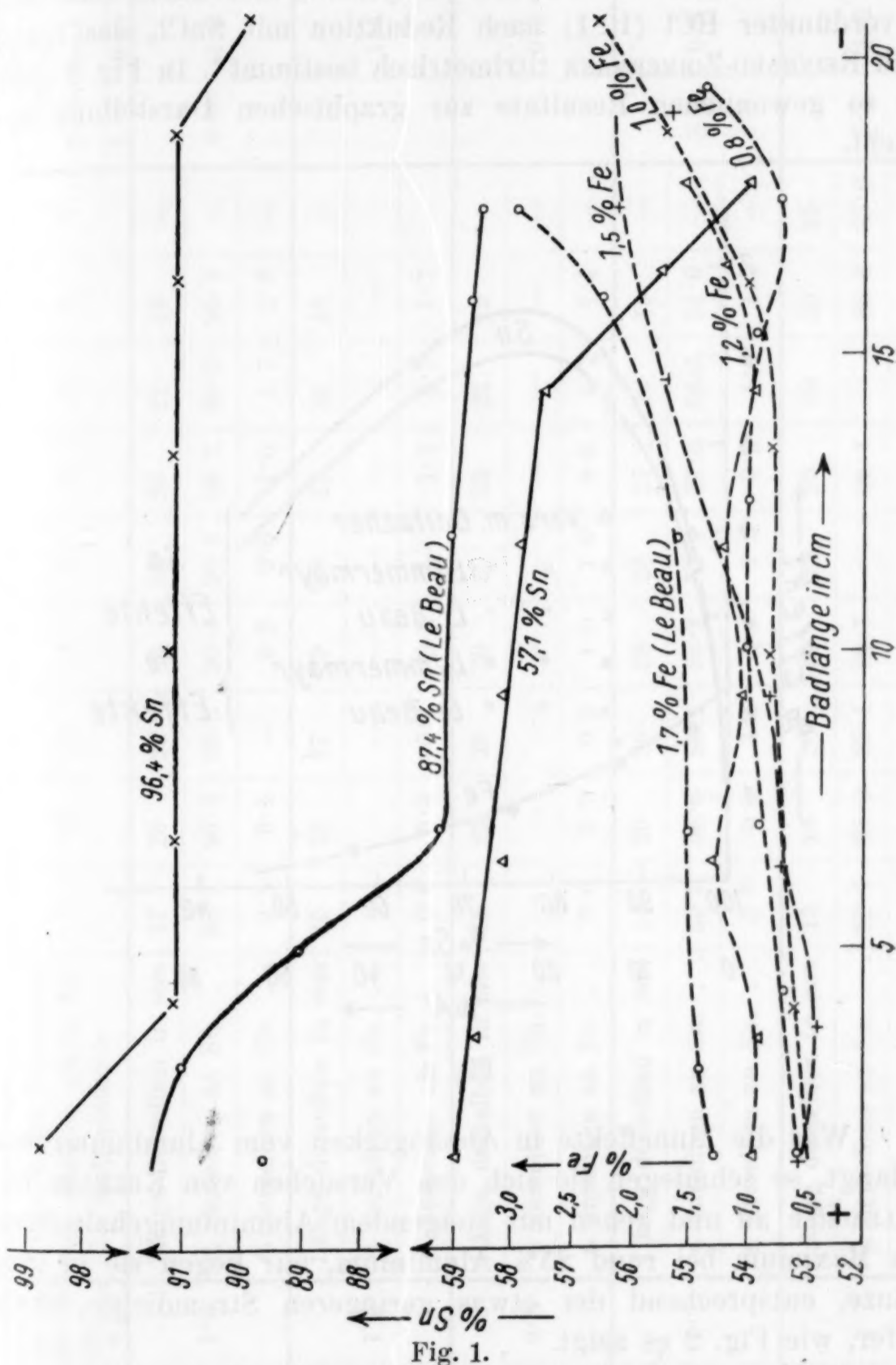


Fig. 1.

dann verzinnten Platinelektrode mit einer Stromdichte von

⁶ CLASSEN, Lehrbuch der Elektrochemie 5. Auflage, 1908, S. 157, Verlag Springer, Berlin.

3 Amp/dm² ⁷ bestimmt. In dem ursprünglichen Filtrat des Zinnsulfid-Niederschlags wurde nach Oxydation mit Bromwasser das Eisen mit KOH als Ferrihydroxyd gefällt, und durch Auflösen in verdünnter HCl (1:1) nach Reduktion mit SnCl₂ das Eisen nach REINHARD-ZIMMERMANN titrimetrisch bestimmt ⁸. In Fig. 1 sind die so gewonnenen Resultate zur graphischen Darstellung gebracht.

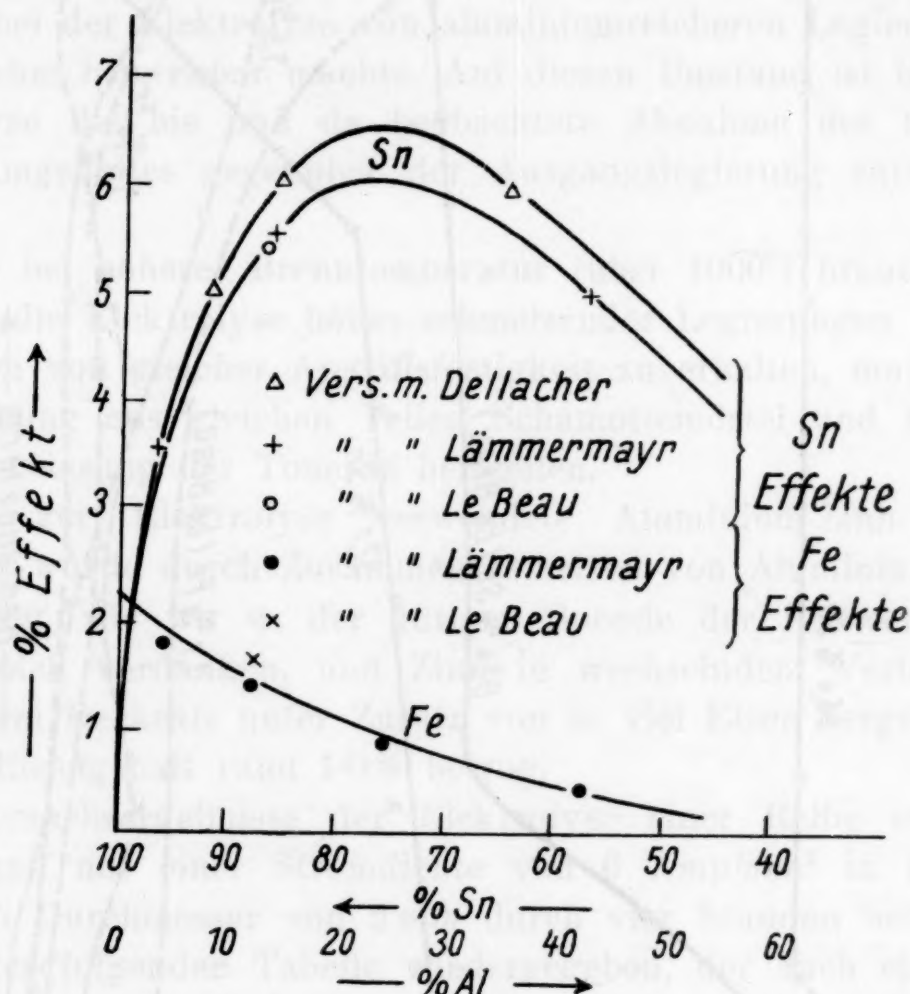


Fig. 2.

Was die Zinneffekte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt anlangt, so schmiegen sie sich den Versuchen von KREMANN und DELLACHER an und gehen mit steigendem Aluminiumgehalt durch ein Maximum bei rund 25% Aluminium, nur liegen sie in ihrer Gänze, entsprechend der etwas geringeren Stromdichte, etwas tiefer, wie Fig. 2 es zeigt.

Wenn auch die Eisengehalte zwischen 0.8—1.5% Eisen bei

⁷ Diese Stromdichten sind kleiner als von FISCHER angegeben, doch geben auch sie brauchbare Resultate.

⁸ TREADWELL F. P., Quantitative Analyse, 11. Aufl., 1927, Deuticke, S. 523.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Zusammen- setzung der ur- sprünglichen Le- gierung		Nummer der Teilstücke vom Anoden- gegen das Kathodenende	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Elektro- lysen-effekt		Ver- suche mit
	% Sn	% Fe											% Sn	% Fe	
1	96.4	1.0	Länge derselben in mm	17	26	28	32	32	30	22	19	—	3.6	1.7	
			% derselben an Sn. . .	98.7	96.3	96.3	96.4	96.3	96.2	96.3	95.1	—			
			% derselben an Fe. . .	0.5	0.6	—	0.8	0.8	1.0	1.7	2.3	—			
2	86.5	1.5	Länge derselben in mm	15	22	27	29	28	27	30	16	—	1.4		
			% derselben an Sn. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
			% derselben an Fe. . .	0.6	0.4	0.7	0.8	—	1.7	2.1	1.7	—			
3	75.5	0.8	Länge derselben in mm	18	25	28	30	25	28	22	19	—	0.8		
			% derselben an Sn. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
			% derselben an Fe. . .	0.6	0.7	0.9	1.0	1.0	0.8	0.7	1.4	—			
4	57.1	1.2	Länge derselben in mm	14	20	30	28	26	27	20	15	—	5.0	0.5	
			% derselben an Sn. . .	59.0	58.6	58.1	58.3	57.9	57.5	55.5	54.0	—			
			% derselben an Fe. . .	1.0	0.9	1.3	1.0	1.2	0.9	1.2	1.5	—			
5	87.4	1.7	Länge derselben in mm	15	15	20	20	25	25	20	20	15	5.5	1.6	
			% derselben an Sn. . .	89.7	91.0	89.1	86.7	—	86.4	—	86.2	86.0			
			% derselben an Fe. . .	1.3	1.4	1.3	1.5	—	1.6	—	2.2	2.9			

⁷ Bei diesem Versuch betrug die Temperatur 760°.

den verschiedenen Versuchen schwanken, zeigt sich unabhängig davon, daß mit steigendem Aluminiumgehalt die Eiseneffekte deutlich abnehmen. Dies deutet darauf hin, daß, wenn sich diese bis zu Aluminiumgehalten von 43% festgestellte Gesetzmäßigkeit stetig auch in das Gebiet der aluminiumreicheren Legierungen bis zu reinem Aluminium fortsetzt, in reinem Aluminium Eisen bei der angewandten Stromdichte also praktisch nicht mehr wandern dürfte. Das heißt, eine Reinigung des Aluminiums vom Eisen auf schmelzflußelektrolytischem Wege wäre nicht möglich.

Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß Zinn weit leichtflüssiger ist als Aluminium und mit Anreicherung des letzteren, infolge des Anwachsens der inneren Reibung der Schmelzen, der Wanderung des Eisens ein größerer innerer Widerstand entgegengesetzt wird.

Bery

Aus de

Beryll
gestel
Legier
fluß d
von d
wofür

setzun
Fe 1:

stück
rylliu
mals
gefun

der f
wurde
konz.
aufge

Amm
fällt,
wurd
von
Elekt
dicht

Wien

Über die Schmelzflußelektrolyse einer Beryllium-Kupfer-Legierung mit 10% Beryllium

Von

LUDWIG LÄMMERMAYR D. J.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Zum Zwecke der Feststellung des Wanderungssinnes des Berylliums bzw. seiner Stellung in der von R. KREMANN¹ aufgestellten Spannungsreihe der Metalle bei der Elektrolyse ihrer Legierungen habe ich eine Beryllium-Kupfer-Legierung im Schmelzfluß der Elektrolyse unterworfen, die mir in freundlicher Weise von der Firma Siemens und Halske zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich derselben an dieser Stelle bestens danken möchte.

Nach Angabe von Siemens und Halske war die Zusammensetzung der Legierung die folgende: Be 10·42%, Cu 87·64% und Fe 1·14%.

Zur Kontrolle meiner Analysenwerte in den einzelnen Teilstücken eines der Elektrolyse unterworfenen Fadens dieser Berylliumlegierung, habe ich auch die Ausgangslegierung nochmals analysiert und gute Übereinstimmung mit obigen Werten gefunden, u. zw.: Be 10·29%, Cu 87·66% und Fe 1·23%.

Der hier und im folgenden angewendete Analysengang war der folgende: Die einzelnen Stückchen der Berylliumbronzen wurden zwecks zuverlässiger vollständiger Auflösung zuerst mit konz. HCl zur Trockene verdampft und dann erst mit verd. HNO₃ aufgenommen.

Nach Oxydation mit Bromwasser wurde mit überschüssigem Ammoniak ein Gemenge von Eisen und Berylliumhydroxyd gefällt, in dem das Fe durch Titration, das Be als Oxyd bestimmt wurde. Im ammoniakalischen Filtrat wurde bei einer Temperatur von 60° das Kupfer elektrolytisch unter Rührung auf Tantal-Elektroden bei einer Spannung von 2·6 Volt und einer Stromdichte von 2 Amp/dm² innerhalb 30 Minuten bestimmt.

¹ R. KREMANN, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 295, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 295.

Die Elektrolyse eines Fadens der oben erwähnten eisenhaltigen Kupfer-Beryllium-Legierung im geschmolzenen Zustande wurde in der in früheren analogen Arbeiten oft beschriebenen Weise, u. zw. unter Verwendung von aus gleichen Teilen Kaolin und Schamottmehl hergestellten Kapillaren (bei 1200° gebrannt) mit einer Stromdichte von 6 Amp/mm² durch vier Stunden bei 1050° durchgeführt.

Aus den in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Analysen

Tabelle.

Fadenstück:	Länge in mm	% Cu	% Fe	% Be
+1	19	92.00	1.9	6.2
2	22	88.4	1.8	9.8
3	22	88.2	1.7	10.0
4	30	87.8	2.5	9.8
5	28	87.7	2.5	9.7
6	30	87.7	2.1	10.2
7	22	83.8	5.2	11.00
8	18	61.9	25.4	12.8

der einzelnen Teilstücke vom Anoden- gegen das Kathodenende des elektrolysierten Fadens, bzw. der graphischen Darstellung in beistehender Fig. 1 ersieht man, daß das Kupfer zur Anode und das Beryllium zur Kathode wandert, das Beryllium also in

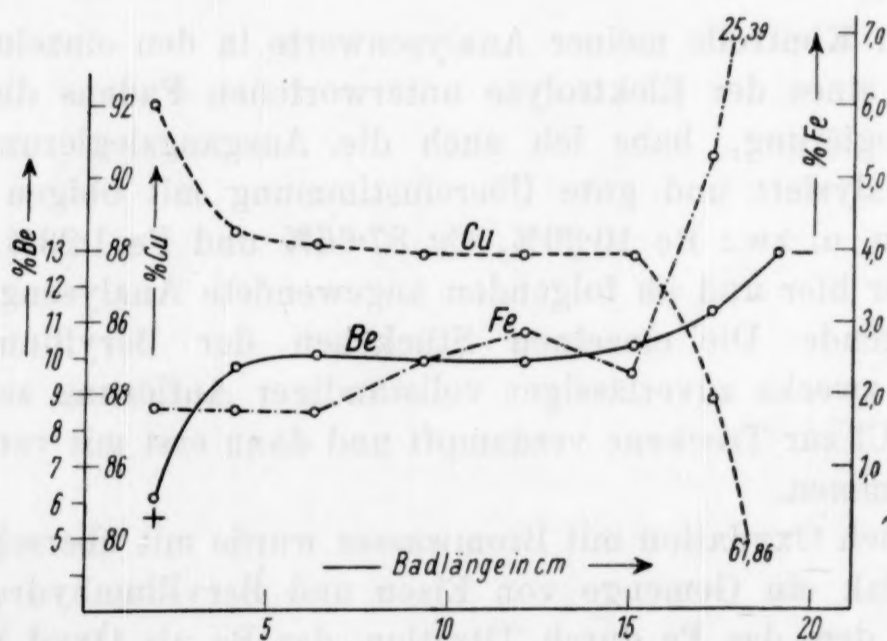


Fig. 1.

der Spannungsreihe rechts vom Kupfer in der Nähe des Aluminiums bzw. Silbers zu stehen kommt. Infolge der hohen Versuchstemperatur kommt es ähnlich wie bei der Elektrolyse von Aluminium und seinen Legierungen zur Auflösung von Eisen von den Elektroden her.

Wie bei der Elektrolyse von Aluminiumlegierungen bei höheren Temperaturen von 800° an etwa, kommt es auch hier infolge chemischer und anodischer Lösung und kathodischer Wanderung zur Ausbildung eines Maximums der Eisengehalte mehr gegen die Kathodenseite, doch überlagert sich hier noch eine besonders starke Eisenanreicherung in unmittelbarer Kathodennähe, vermutlich durch eine infolge der erheblich höheren Temperatur hier in Erscheinung tretende kathodische Zerstäubung bedingt.

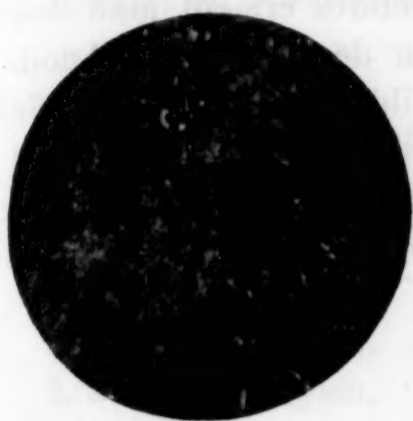


Fig. 2. Fadenstück 1 (+).

Fig. 3. Fadenstück 7, geätzt mit verdünnter HNO_3 .Fig. 4. Fadenstück 8 (— 8), geätzt mit verdünnter HNO_3 .

Diese abnorme kathodische Eisenanreicherung drückt naturgemäß den Elektrolyseneffekt an Beryllium, der bei der üblichen Berechnungsweise sich zu 6.6% ergibt, etwas herab.

Die Konzentrationsverschiebung von Beryllium vom Anoden- gegen das Kathodenende läßt sich auch metallographisch verfolgen. In dem hier in Frage kommenden Mischungsgebiet bestehen nach G. OESTERHELD² die Legierungen bis zu Gehalten von 0 bis 10.5% Be aus α -Mischkristallen. Darüber hinaus treten mit

² OESTERHELD, Z. anorg. Chem. 97, 1926, S. 14.

steigendem Berylliumgehalt neben diesen β -Mischkristalle auf, die sich beim Abschrecken stabilisieren lassen, während bei langsamer Kühlung unterhalb 575° eine Umwandlung der β -Mischkristalle in α -Mischkristalle erfolgt.

Unsere elektrolysierten Legierungen entsprechen nach den bei der Elektrolyse einzuhaltenden Versuchsbedingungen mehr den abgeschreckten Legierungen.

Aus den in den Figuren 2—4 gegebenen, mit HNO_3 geätzten Schliffen von Stücken des elektrolysierten Fadens in der Nähe des Anoden- bzw. des Kathodenendes ersieht man deutlich, daß der Schliff des Fadenstückes 1 in der Nähe der Anode mit 6.2% Be ein ungefähr homogenes Bild zeigt, während Schliffe der Fadenstücke 7 und 8 in der Nähe der Kathode mit 11.1 und 12.8% Be deutlich zwei Gefügebestandteile und gleichzeitig die Anreicherung einer dritten Phase, vermutlich einer stark eisenhaltigen Phase, aufweisen.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXVIII. Mitteilung)

Über Verbrennungswärmen von Perylenderivaten

Von

ALFRED PONGRATZ, FRANZ GRIENGL und JOSEF CECELSKY

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie und dem
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Die seinerzeit begonnene Untersuchung der Verbrennungswärmen¹ wurde fortgesetzt, die Messungen an 1,12-Perylenchinon und 3,10-Perylenchinon wiederholt und

α, α' -Dinaphthyl,	3, 9-Perylendikarbonsäure,
3, 9-Dichlorperylen,	3, 9-Dichlor-4, 10-Dibenzoylperylen,
3, 9-Dibromperylen,	3, 9-Dibrom-4, 10-Dibenzoylperylen,
	3, 9-Dichlor-4, 10-Diazetylperylen,
	3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylen und
	3, 9-Dichlor-4, 10-Dibutyrylperylen

neu gemessen.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen erfolgte in der von W. A. ROTH², H. GINSBERG und R. LASSÉ beschriebenen Mikroapparatur. Der Arbeitsgang und die Berechnung des in Tabelle 1 aufgestellten Zahlenmaterials waren die gleichen wie sie von uns loco cit. bereits beschrieben wurden. Die Eichung wurde mit Benzoessäure (Kahlbaum), geprüft von P. v. VERKADE, und mit Merckschem Naphthalin für kalorimetrische Zwecke neu durchgeführt und ergab aus einer Meßreihe von 16 Bestimmungen den Wert von 587.6 g mit einer mittleren Abweichung von 3.7 g vom Mittel.

Nach einer notwendig gewordenen Reparatur der Mikrobombe wurde der Wasserwert neuerdings nachgeprüft und aus sechs Bestimmungen der Wert von 589.1 g mit einer mittleren Abweichung vom Mittel um 0.51 g gefunden.

Die dem Wasserwert von 587.6 zugrunde liegenden Berechnungen sind in der Tabelle 1 mit einem Sternchen versehen.

¹ A. PONGRATZ und F. GRIENGL, Monatsh. Chem, 53/54 Wegscheiderfestschrift, 1929, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138 Suppl., 1929, S. 256.

² W. A. ROTH, H. GINSBERG und R. LASSÉ, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 417.

Die gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 mitgeteilt:

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Einwaage	Korr. Temperaturerhöhung in °C	Verbrennungswärme in 15° cal für 1 g Substanz	Nr. des Versuches	Einwaage	Korr. Temperaturerhöhung in °C	Verbrennungswärme in 15° cal für 1 g Substanz
α, α'-Dinaphthyl				3, 9-Dibrom-4, 10-Dibenzoylperylene			
1	0.1154	1.8580	9432.4	1	0.1912	2.0280	6223.9
2	0.1376	2.2188	9436.3	2	0.2029	2.1530	6216.4
3	0.0970	1.5640	9423.2	3	0.1798	1.9080	6229.1
im Mittel			9430.6	4	0.1754	1.8590	6224.0
Molekulare Verbrennungswärme 2396.4 Kcal				5	0.1900	2.0150	6214.3
3, 9-Dichlorperylene				6	0.1745	1.8620	6249.7
1	0.1620	2.0146	7282.5	im Mittel			6226.2
2	0.1651	2.0580	7301.7	Molekulare Verbrennungswärme 3847.7 Kcal			
3	0.1448	1.8050	7297.5	3, 9-Dichlor-4, 10-Diazetylperylene			
4	0.1508	1.8780	7294.3	1	0.1442	1.7060	6927.0
5	0.1349	1.6810	7283.8	2	0.1474	1.7530	6955.0
im Mittel			7291.9	3	0.1455	1.7210	6920.2
Molekulare Verbrennungswärme 2340.7 Kcal				4	0.1453	1.7216	6923.6
3, 9-Dibromperylene				5	0.1414	1.6810	6951.7
1*	0.1412	1.3672	5652.8	im Mittel			6935.5
2*	0.1441	1.4025	5674.2	Molekulare Verbrennungswärme 2809.1 Kcal			
3*	0.1508	1.4624	5659.6	3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylene			
im Mittel			5662.2	1*	0.1273	1.5155	6939.3
Molekulare Verbrennungswärme 2321.1 Kcal				2*	0.1268	1.5109	6944.7
3, 9-Perylendikarbonsäure				3*	0.1375	1.6380	6960.2
1*	0.1435	1.6847	6847.7	4*	0.1518	1.8060	6946.6
2*	0.1453	1.7060	6848.6	5*	0.1400	1.6676	6946.7
3	0.1508	1.7610	6835.5	im Mittel			6947.5
4	0.1460	1.7060	6840.5	Molekulare Verbrennungswärme 3008.7 Kcal			
5	0.1501	1.7550	6848.0	3, 9-Dichlor-4, 10-Dibutyrylperylene			
im Mittel			6844.1	1*	0.1584	1.9400	7152.0
Molekulare Verbrennungswärme 2327.7 Kcal				2*	0.1607	1.9780	7174.0
3, 9-Dichlor-4, 10-Dibenzoylperylene				3*	0.1606	1.9722	7161.0
1	0.1438	1.7980	7308.7	im Mittel			7162.3
2	0.1324	1.6508	7295.0	Molekulare Verbrennungswärme 3302.5 Kcal			
3	0.1322	1.6529	7310.2				
im Mittel			7304.6				
Molekulare Verbrennungswärme 3865.0 Kcal							

Die Diskussion der im weiteren mitgeteilten Versuchsergebnisse kann mangels der schwer zu erarbeitenden Kenntnis der molaren Schmelz- und Verdampfungswärmen der untersuchten Stoffe naturgemäß mehr qualitativer Natur sein.

A. Homologe Reihen.

In der Tabelle 2 sind die molekularen Verbrennungswärmen der nunmehr untersuchten homologen Reihe der 3, 9-Dichlor-diazylperylene zusammengestellt, in der zwecks Vergleich die früher gemessenen molekularen Verbrennungswärmen der Reihe der Diazylperylene beigelegt sind.

Tabelle 2.

Substanz	Mol. Verb. in W. K_{cal}	Homologe Differenz	Substanz	Mol. Verb. in W. K_{cal}	Homologe Differenz
3, 9-Dichlor-4, 10-diazylperylene	2809·1	$2 \times 99·8$	4, 10-Diazetylperylene	2780·5	$2 \times 149·5$
3, 9-Dichlor-4, 10-dipropionylperylene	3008·7		4, 10-Dipropionylperylene	3079·6	
3, 9-Dichlor-4, 10-dibutyrylperylene	3302·5	$2 \times 146·9$	4, 10-Dibutyrylperylene	3395·4	$2 \times 157·9$

In der homologen Reihe der Dichlor-di-azylperylene ergab sich nicht einmal annähernde Konstanz des Wertes für die homologe Differenz CH_2 , selbst wenn man berücksichtigt, daß alle Werte sich bloß auf den festen Zustand beziehen. Die gefundene Differenz der molaren Verbrennungswärmen zwischen 3, 9-Dichlor-4, 10-Diazetylperylene und 3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylene beträgt $2 \times 99·8$ Kcal., jene zwischen 3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylene und 3, 9-Dichlor-4, 10-Dibutyrylperylene $2 \times 146·9$.

In der Reihe der dichlorierten Diazylperylene kommen Einflüsse, welche durch wechselnde Stellung der Substituenten auftreten können, wohl kaum in Frage; einerseits wurde zur Synthese der Diazylchlorperylene stets ein und dasselbe 3, 9-Dichlorperylene nach der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion behandelt (Wanderung der Halogenatome bei der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion unter dem Einfluß des Aluminiumchlorides ist in der Perylenreihe bisher nicht beobachtet worden), so daß bezüglich der Stellungsgleichheit der Chloratome kaum ein Zweifel besteht; daß aber auch Stellungsgleichheit hinsichtlich der Azylreste

herrscht, konnte der eine von uns³ durch Überführen der Diazyl-dichlorperylene in 3, 4, 9, 10-Perylentetrakarbonsäure zeigen.

B. Halogenverbindungen.

Es ist vielleicht zu vermerken, daß die molare Verbrennungswärme des 3, 9-Dichlor-4, 10-diazetylperylens um 28·6 Kcal. größer ist als die von 4, 10-Diazetylperylen; in ähnlicher Weise unterscheiden sich die Verbrennungswärmen von 3, 9-Dichlorperylen und Perylen, während die Erfahrungen an aliphatischem Material gerade umgekehrt sind (größere Verbrennungswärme des Stammkohlenwasserstoffes gegenüber dem Halogenderivat). In der Tabelle 3 sind die diesbezüglichen Zahlenwerte zu finden.

Tabelle 3.

Substanz	Kcal. Mol. Verb. Wärme	Substanz	Kcal. Mol. Verb. Wärme	Substanz	Kcal. Mol. Verb. Wärme
Perylen	2333·0	3, 9-Dichlorperylen	2340·7	3, 9-Dichlorperylen	2321·1
3, 9-Diazetylperylen	2780·5	3, 9-Dichlor-4, 10-diazetylperylen	2809·1	entsprechende Bromverb. unbekannt	
3, 9-Dibenzoylperylen	3878·0	3, 9-Dichlor-4, 10-dibenzoylperylen	3865·0	3, 9-Dibrom-4, 10-dibenzoylperylen	3847·7
Methan	213·5	Methylchlorid	164·8	Methylbromid	184·7
Äthan	370·9	Äthylchlorid	317·9	Äthylbromid	341·8
Propan	529·7	Propylchlorid	480·2	Propylbromid	499·3

Weiters ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß die Bromverbindungen durchwegs die geringeren Verbrennungswärmen besitzen, die Chlorverbindungen, mit Ausnahme des 3, 9-Dichlor-4, 10-dibenzoylperylens sogar größere Verbrennungswärmen aufweisen als die dazugehörige halogenfreie Stammsubstanz, also Ergebnisse, die mit anderen Erfahrungen im Widerspruch stehen. Es muß hierbei aber bedacht werden, daß unsere Werte sich nur auf den festen Zustand beziehen, deshalb von geringerem Wert für vergleichende Zwecke sind.

³ A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 563.

C. Isomere Perylenchinone.

Wir wiederholten die Messungen an Perylen 1, 12- und 3, 10-Chinon, fanden die in Tabelle 4 mitgeteilten Werte

Tabelle 4.

3, 10-Perylenchinon, mol. Verb. Werte der Einzelbest.	(2190·4	Im Mittel: 2191·4
	2184·8	
	2180·4	
	2201·2	
	2194·2	
	2197·4	
	(2212·9	
	2211·8	
	2213·1	
1, 12-Perylenchinon, molare Verbr. Werte der Einzelbest.	2209·3	Im Mittel: 2211·8

und haben den größeren Energiegehalt des 1, 12-Chinons vor dem 3, 10-Chinon neuerlich festgestellt, wenn auch nicht im selben Ausmaße wie früher. Wir wollen den jüngst ermittelten Zahlen mehr Wert beilegen, da wir glauben, die Reinigung des 3, 10-Perylenchinons auf das Äußerste getrieben zu haben. (Vielfache Umkristallisationen und schließlich Sublimation.) Die Differenz zwischen den beiden Verbrennungswärmen erscheint im Hinblick auf den Gang der Zahlenwerte der einzelnen Messungen zweifellos reell (siehe Tabelle 4).

Leider war uns die Beschaffung hinreichender Mengen an 3, 9-Perylenchinon nicht möglich; dadurch hätte die Zahlenreihe wertvolle Ergänzung erfahren, insbesondere im Hinblick auf die von A. ZINKE⁴ vertretene Auffassung des 3, 9- bzw. 3, 10-Perylenchinons als Phenanthren- bzw. Anthrazenderivat.

Tabelle 5.

Substanz	Mol. Verbr. Wärme	Substanz	Mol. Verbr. Wärme
Perylen	2333·0	Perylen-3, 9-dikarbonsäure	} 2327·6
Naphthalin	1233	α-Naphthoesäure	
Benzoessäure ⁵	771·6	Phthalsäure	772·1

⁴ A. ZINKE, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 401—420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 1071—1086.

⁵ Der besseren Vergleichbarkeit halber ist Benzoessäure (fest) mit Phthalsäure verglichen worden.

D. Aromatische Karbonsäuren

besitzen gegenüber ihren Stammkohlenwasserstoffen in vielen Fällen die gleichen Verbrennungswerte wie diese.

Unsere Erfahrung an Perylen-3,9-dikarbonsäure sei ein weiteres Beispiel dieser qualitativen Erfahrungen (Tabelle 5).

Schließlich untersuchten wir

E. α, α' -Dinaphthyl,

eine Verbindung, die formal von Naphthalin zu Perylen überleitet. Die Unterschiede zwischen der Verbrennungswärme von 2 Mol Naphthalin und 1 Mol α, α' -Dinaphthyl einerseits, zwischen 1 Mol α, α' -Dinaphthyl und 1 Mol Perylen andererseits sind von gleicher Größenordnung (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Substanz	Molare Verbrennungs- wärme in Kcal	Diffe- renzen
Naphthalin	2×1233	
	$= 2466$	
α, α' -Dinaphthyl	2396·4	} 69·6
Perylen	2333·0	} 63·4

Bezüglich der Darstellung der Präparate verweisen wir auf die zahlreichen fortlaufend nummerierten Mitteilungen von A. ZINKE⁴ und seinen Schülern.

Hinzufügen möchten wir noch, daß wir die Perylen-3,9-dikarbonsäure über ihr Dichlorid reinigten (die Säure selbst löst sich erst in der zirka 1500fachen Menge Nitrobenzol), das sehr bequem aus der Säure durch Behandeln mit Benzoylchlorid in der Siedehitze zu gewinnen ist und gleichzeitig daraus kristallisiert werden kann⁶.

Die Fälle, daß Karbonsäurechloride durch Behandeln der Karbonsäuren mit anderen Karbonsäurechloriden erhalten werden, sind nicht zahlreich.

Wir verweisen nur z. B. auf die Gewinnung des Fumarsäurechlorides mit Hilfe von Phthalylchlorid⁷.

⁶ Siehe auch: Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 175.

⁷ Ber. D. ch. G. 18.

Anhang.

Gewinnung von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid.

(Aus Perylen-3,9-dikarbonsäure und Benzoylchlorid.)

1 g feinst pulverisierte Perylen-3,9-dikarbonsäure wurde mit 100 g Benzoylchlorid versetzt und durch allmähliches Erwärmen bis auf den Siedepunkt des Benzoylchlorides die Reaktion eingeleitet.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff beginnt schon bei zirka 90° und beim Erreichen des Siedepunktes des Benzoylchlorides ist die Reaktion in der Regel beendet. Man filtriert die klare orangerote und gelb fluoreszierende Lösung heiß, aus der sich beim Erkalten das Chlorid der Perylen-3,9-dikarbonsäure in schönen roten Nadeln abscheidet, die am Filter genutscht und mit Benzol gewaschen wurden.

Die nochmals aus Benzoylchlorid umkristallisierte Verbindung wird mehrere Stunden hindurch mit Wasser in der Siedehitze behandelt. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist sehr rein.

Studien zum Ramaneffekt

XXIV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Moleküle mit kumulierter Doppelbindung)

Von

H. KOPPER und A. PONGRATZ

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

1. Einleitung.

Über das Schwingungsspektrum von Molekülen mit kumulierter Doppelbindung liegen bisher nur wenig Beobachtungen vor; DADIEU¹ berichtete gelegentlich über die $O=C=N$ -Gruppe und schloß aus den Ramanspektren von Phenyl- und α -Naphthyl-Isozyanat, daß zwei bei $\Delta\nu = 1440$ und 1510 cm^{-1} gelegene kräftige Linien für diese Gruppe charakteristisch wären. BOURGUEL-PIAUX² beobachteten an Allen, Propylallen, Butylallen, 1,1-Dimethylallen und kamen bezüglich des Ramaneffektes der kumulierten Doppelbindung $C=C=C$ zu dem Schluß: „Der Raman-effekt ist also in klarem Widerspruch mit unseren Formelbildern; die Allenbindungen sind *nicht* vom Typus der Äthylenbindung und noch weniger von dem des Azetylens. Die übliche Art der Formulierung des Allentypus ist daher zu verwerfen.“

Es erschien uns im Hinblick auf diese Sachlage nützlich, die Erfahrungsgrundlagen betreffend die kumulierte Doppelbindung etwas zu vergrößern und die Berechtigung zu so weittragenden Schlußfolgerungen, wie die eben zitierte, zu überprüfen. Wir haben daher das Ramanspektrum von Allen wiederholt und die Spektren von Äthyl- und 1,3-Dimethylallen sowie von Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Isozyanat neu aufgenommen³. Ferner wer-

¹ A. DADIEU, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 437, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 139, 1930, S. 629.

² M. BOURGUEL, L. PIAUX, Compt. rend. 193, 1931, S. 1333; vgl. dazu auch J. CABANNES, A. ROUSSEL, Compt. rend. 194, 1932, S. 706.

³ Die Ergebnisse an den beiden letzteren Substanzen wurden bereits im Buche, „Der Smekal-Raman-Effekt“ (abgekürzt S. R. E.) von KOHLRAUSCH, Berlin 1931, angeführt.

den die Ramanspektren von drei, bei der Darstellung obiger Substanzen benötigter Zwischenkörper angegeben, nämlich von 2,3-Dibrompropylen, von Tribromhydrin und von Vinyläthylkarbinol. Die Beschreibung der Darstellung der untersuchten Körper und die in Tabellenform wiedergegebene Ausmessung der Streuspektren ist in den Anhang verlegt. Die hier zur Diskussion stehenden Schwingungsspektren der Moleküle mit kumulierter Doppelbindung sind in der folgenden Figur graphisch zusammengestellt. Die Spektren Nr. 3 und 4 sind der vorläufigen Mitteilung von BOURGUEL-PIAUX², Nr. 9 und 10 der Arbeit DADIEUS¹ entnommen.

2. Die C = C = C - Bindung.

Das von uns abgeleitete Ramanspektrum Nr. 1 des Allens ist innerhalb der Versuchsfehler identisch mit dem von BOURGUEL-PIAUX angegebenen. Aus dem Fehlen der in allen Äthylenderivaten vorkommenden und für die C = C-Bindung charakteristischen Linie $\Delta\nu \simeq 1620 \text{ cm}^{-1}$ kommen die letzteren Autoren zu der in § 1 zitierten Schlußfolgerung. Jedoch läßt sich gerade bei diesem einfach und symmetrisch gebauten Körper zeigen, daß man gar kein anderes Spektrum erwarten kann, als eben das beobachtete, und daß daher das Experiment in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem üblichen Formelbild $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$ steht.

Man fasse die endständigen CH_2 -Gruppen zunächst als einheitliche Massen vom Gewicht $m = 14$ auf; dann hat man es mit einem gestreckten symmetrischen dreiatomigen Molekül zu tun, das in seinem Bau dem Kohlendioxydmolekül $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ vollkommen analog ist. Von einem solchen Molekül verlangt die Theorie (S. R. E. § 51), daß es zu drei Schwingungsbewegungen mit den Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ fähig sein soll, von denen nach den PLACZEKSCHEN⁴ Intensitätsüberlegungen ω_1 und ω_3 Raman-inaktiv (im Ramaneffekt „verboten“), ω_2 dagegen optisch-inaktiv (im ultraroten Absorptionsspektrum „verboten“) sein müssen. Die Frequenzen sind zu berechnen nach:

$$n_1^2 = \frac{f}{m} p \quad n_2^2 = \frac{f}{m} \quad n_3^2 = \frac{d}{m} p$$

⁴ G. PLACZEK, Z. physikal. Chem. 1931, S. 84; Leipziger Vorträge 1931, S. 59.

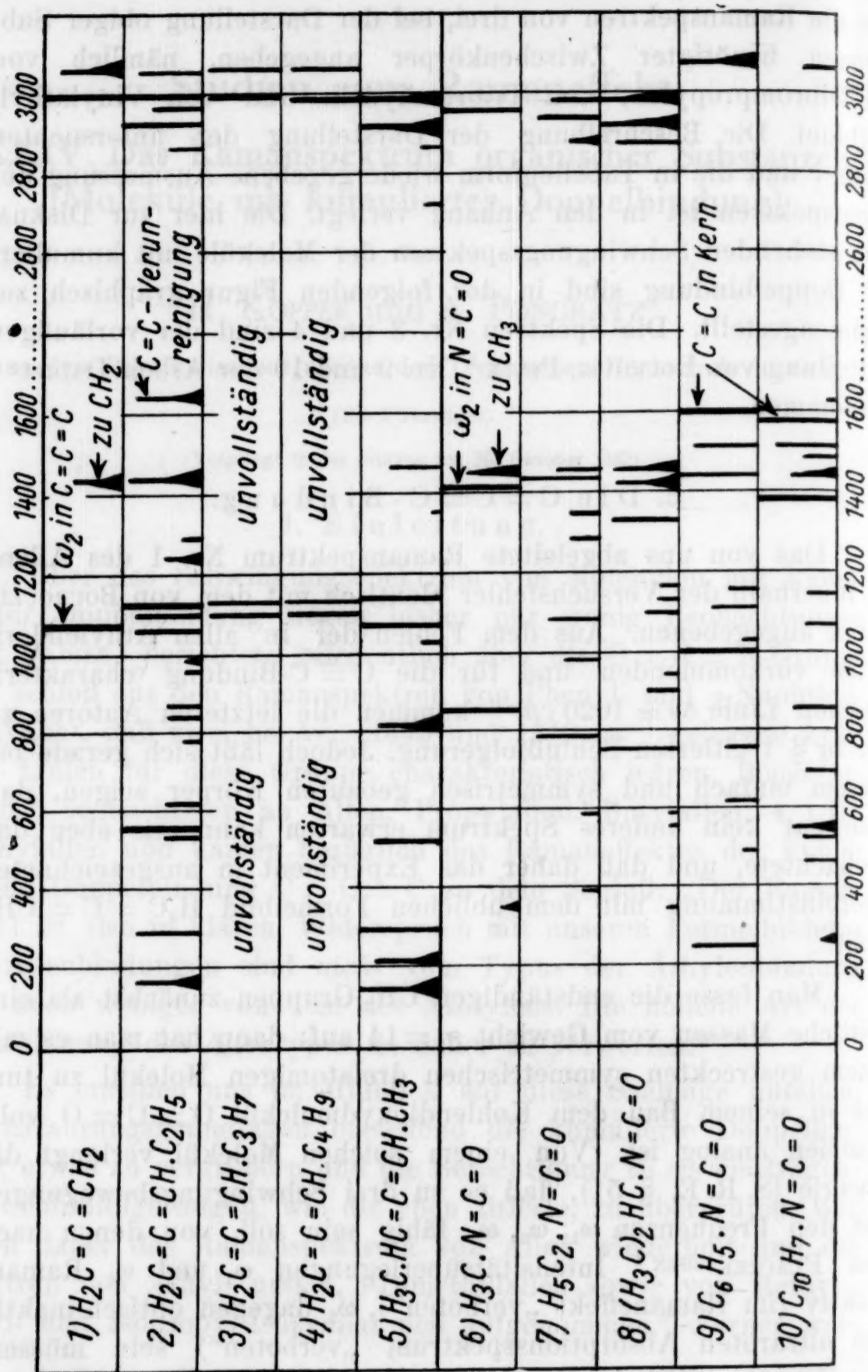


Fig. 1.

mit $n^2 = 5 \cdot 863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2$ (ω in cm^{-1}); $m = 14$; $p = \frac{M + 2m}{M} = \frac{12 + 28}{12}$; f bedeutet die Federkraft der Doppelbindung $C=C$, d ihre Deformationskonstante, beide gemessen in Dyn/cm.

Setzt man für f den für die Äthylenbindung gefundenen mittleren Wert (S. R. E. S. 154) $f = 9 \cdot 36 \cdot 10^5$ ein, so ergibt sich für ω_2 der Wert 1067 cm^{-1} : die im Ramanspektrum verbotenen Frequenzen ω_1 und ω_3 sollten im ultraroten Absorptionsspektrum als Banden bei $\omega_1 = \omega_2 \sqrt{p} = 1960$ und $\omega_3 \sim 560 \text{ cm}^{-1}$ auftreten⁵; doch sind uns Absorptionsmessungen an Allen nicht bekannt. Als „äußeres“ Spektrum ist also eine einzige kräftige Ramanlinie bei ungefähr 1067 cm^{-1} zu erwarten; ferner sollten die beiden CH_2 -Gruppen, die bisher als einheitliche Massen aufgefaßt wurden, ein „inneres“ Spektrum geben, das in Analogie mit den CH_2 -Gruppen in Äthylenderivaten aus drei Linien bestehen sollte, u. zw. (S. R. E. S. 190 und 235) bei 3080, 3010 und zirka 1400 cm^{-1} . Somit erhält man:

erwartetes Ramanspektrum: ca. 1067, 1400, 3010, 3080 cm^{-1}

beobachtetes „ „ 1074, 1435, 2995, 3060 cm^{-1} .

Die Übereinstimmung kann nicht besser sein und man hat im Gegensatz zu BOURGUEL-PIAUX zu folgern: *Das Ramanspektrum von $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$ entspricht genau der aus dem üblichen Strukturbild (symmetrisches, lineares Molekül mit $\text{C} = \text{C}$ -Doppelbindungen) folgenden Erwartung.*

Bezüglich der Allenderivate sind die Aussagen viel unsicherer. BOURGUEL-PIAUX glauben, daß in den Molekülen Nr. 3 und 4 der Fig. 1 infolge unsymmetrischer Belastung eine Aufspaltung der Frequenz ω_2 eintritt; inwieweit dieser Schluß experimentell gestützt ist, könnte man vielleicht beurteilen, wenn das vollständige Ramanspektrum publiziert wäre; in der vorläufigen Mitteilung werden jedoch nur die in Fig. 1 eingetragenen Linien mitgeteilt⁶. Auch unsere Messungen (Spektren Nr. 2 und 5), von denen sich aber Nr. 2 auf ein nicht ganz einheitliches Präparat⁷ bezieht, machen eine solche Aufspaltung wahrscheinlich, allerdings auch bei dem symmetrisch belasteten 1,3-Dimethylallen. Nähere Aussagen wird man wohl zurückstellen müssen,

⁵ Der Wert für ω_3 wurde, da über die Größe d nichts bekannt ist, abgeschätzt aus der Analogie mit CO_2 .

⁶ Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile ist die ausführliche Mitteilung von BOURGUEL-PIAUX in Bull. soc. chim. 51, 1932, S. 1041, erschienen, in der ebenfalls die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung beim Allen festgestellt und bezüglich der übrigen Derivate das ausführliche Zahlenmaterial mitgeteilt wird.

⁷ Nach der bei $\Delta\nu = 1640$ auftretenden Linie zu schließen, sind Spuren eines Äthylenderivates vorhanden.

bis Beobachtungen an einer größeren Anzahl von Allenderivaten vorliegen.

3. Die $N = C = O$ -Bindung.

DADIEU (l. c.) hat in den Spektren Nr. 9 und 10 die Linien $\Delta\nu = 1440$ und 1510 cm^{-1} der Isozyanatgruppe zugeordnet. Spätere Messungen⁸ an Benzolderivaten mit ungesättigten Seitenketten zeigten jedoch, daß alle Moleküle von der Form $C_6H_5 \cdot HC = C <$ oder $C_6H_5 \cdot HC \equiv C -$ eine Frequenz bei 1500 aufweisen. In Übereinstimmung mit dem Befund an den Molekülen Nr. 6, 7, 8 wird man daher nur die Linie um 1420 als für die Gruppe $-N = C = O$ charakteristisch ansehen können. Dieses Ergebnis führt zu Schwierigkeiten, wie im folgenden kurz auseinandergesetzt werden soll.

Die $N = C = O$ -Gruppe ist als unsymmetrische, lineare, dreiatomige Gruppe zu denken, deren Frequenzen — mindestens wenn sie als freies Radikal oder z. B. in der Form $HN = C = O$ existieren würde — nach einer von LECHNER⁹ ausgearbeiteten Theorie zu berechnen wären. Da über die Federkraft in $N = C$ nichts Sicheres bekannt ist, ist eine ungefähre Vorausberechnung der Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, hier nicht möglich. Wohl aber lassen sich die folgenden Aussagen machen:

Erstens sind nun, sobald das Molekül unsymmetrisch ist, alle drei Frequenzen im Ramaneffekt erlaubt, wenn auch ω_1 und ω_3 wegen der nur geringen Unsymmetrie sehr schwach relativ gegen ω_2 zu erwarten sind; man wird also ω_2 mit $\Delta\nu = 1420$ identifizieren. Zweitens müssen ω_1 und ω_2 die Ungleichung

$$\frac{\omega_3}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_2} > 2k$$

erfüllen, wobei k eine Funktion der schwingenden Massen ist und hier den Wert 1.2 hat; andernfalls sind die Werte ω_1 und ω_2 mit der Theorie überhaupt nicht vereinbar. Aus dieser Ungleichung folgt, daß $\omega_1 \geq \omega_2 \cdot 1.87$ sein muß. Der kleinste mögliche Wert für ω_1 ist daher, wenn $\omega_2 = 1420$ ist, gleich 2660 cm^{-1} . Wenn nun auch die Nichtbeobachtung von Linien in diesem Frequenzgebiet durch zu geringe „Raman-Aktivität“ der Schwingungsform erklärt werden kann, so ist doch das Wertepaar $\omega_2 = 1420$ und $\omega_1 \geq 2660$ unvereinbar mit der Strukturformel; denn es wür-

⁸ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, XVI. Mitt., Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 221, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 140, 1931, S. 353.

⁹ F. LECHNER, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 141, 1932, S. 291.

den daraus Federkräfte zwischen $N=C$ und $C=O$ folgen, die sonst nur bei Dreifachbindungen vorkommen und der Strukturformel $N\equiv C\equiv O$ entsprechen würden. (f in $N\cdots C$ gleich $17\cdot 10^5$, in $C\cdots O$ gleich $18\cdot 10^5$; also fast genau jene Werte, die in der Zyangruppe und im Kohlenoxyd auftreten.)

Daß die Frequenz 1420 für die Isozyanatgruppe charakteristisch ist, halten wir für gesichert. Einen Ausweg aus den Schwierigkeiten, in die die Deutung dieser Gruppenfrequenz im Zusammenhang mit dem Bau der Gruppe führt, haben wir bisher noch nicht gefunden.

Anhang.

a) *Tribromhydrin*, $BrH_2C\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. Herkunft DR. FRAENKEL-DR. LANDAU. $Kp_{14} = 99\cdot 2-99\cdot 3^0$ (Literaturangabe: $Kp_{12} = 97^0$; PARISELLE Ann. chim. [8], 24, S. 387). Ramanaufnahme: mit und ohne Filter, bei $0\cdot 07\text{ mm}$ Spalt und 13 bzw. 10 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark.

Tabelle a.

Tribromhydrin $BrH_2C\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. Platte 692, 693.

ν	I	Zuordnung	ν	I	Zuordnung	ν	I	Zuordnung
24432	2 b.	$q-2956$	23227	0	$k-1478$	21759	10	$k-2946$
24397	2	$k-308$ [p]	23128	5*	$e+190$	21714	7*	$e-1224$
24373	0	$k-332$ [q]	22752	12*	$e-186$	21701	2*	$e-1237$
24246	2	$k-454$	22630	4*	$e-308$	21696	6	$k-3009$
24146	3	Hg; $k-559$	22607	1*	$e-331$	21613	1*	$e-1325$
24083	5	$k-622$	22585	2*	$e-353$	21571	2	$i-2945$
24061	3	$k-644$ [i]	22480	4*	$e-458$	21520	3*	$e-1418$
24033	5	$k-672$	22436	0*	$f-559$	19979	4 b.*	$e-2959$
23896	$\frac{1}{2}$	$i-620$	22407	0*	?	19921	$\frac{1}{2}$ *	$e-3017$
23857	3	$k-848$	22379	7*	$e-559$ [f]	18493	8*	$c+185$
23750	2	$k-955$	22356	$\frac{1}{2}$ *	$f-639$	18115	12*	$c-193$
23710	0	$k-995$	22321	12*	$e-617$	17993	4*	$c-315$ [b]
23620	0 b.	$k-1085$	22299	5*	$e-639$	17947	3*	$c-361$
23557	$\frac{1}{3}$ b.	$k-1148$ [i]	22268	12*	$e-670$	17880	0*	$a+615$ [b]
23472	5	$k-1233$	22090	5*	$e-848$	17846	5*	$c-462$
23455	2	$k-1250$	21987	4*	$e-951$	17742	5*	$c-566$
23401	0	$e+463$	21944	1*	$e-994$	17681	12*	$c-617, c-639$
23377	1	$k-1328$	21862	2 b.*	$e-1076$	17515	3*	$b+187$
23283	3 b.	$k-1422$	21826	0*	?	17454	4*	$c-854$ [a]
23247	1*	$e+309$	21785	$\frac{1}{2}$ *	$e-1153$	17138	2*	$b-190$

$\Delta \nu$ 186 (12), 310 (4), 357 (3), 461 (5), 560 (7), 618 (2), 641 (5), 671 (12), 850 (5), 953 (4), 994 (0), 1080 (2 b.), 1150 (2), 1230 (7), 1243 (2), 1326 (1), 1420 (3), (1478) (0), 2952 (10), 3012 (6).

b) 2, 3-Dibrompropen, $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Darstellung nach GUSTAVSOHN (J. prakt. Chem. 38, 1888, S. 201) und LEBEDEW (ж 45, 1357; Chem. Centr. (I), 1914, S. 1410) durch Zutropfen von Tribromhydrin zu festem Kaliumhydroxyd bei 100—110° und 80—100 mm Druck. $\text{Kp}_{11} = 36\text{--}37^\circ$; Kp_{760} (teilweise Zersetzung) 141—141.5° (Literaturangabe: $\text{Kp}_{760} = 139$ bis 140°). Ramanaufnahme: nur mit Filter mit 10½ Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark.

Tabelle b.

2, 3-Dibrompropylen $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr} - \text{CH}_2\text{Br}$. Platte 697.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
23137	2*	<i>e</i> +199	22235	4*	<i>e</i> −703	19979	1*	<i>e</i> −2959
23085	4 b.*	<i>e</i> +147	22006	3*	<i>e</i> −932	19921	1*	<i>e</i> −3017
22798	8 b.*	<i>e</i> −140	21791	0*	<i>f</i> −1204	18153	4*	<i>c</i> −155
22746	4*	<i>e</i> −192	21755	½*	<i>e</i> −1183	18109	3*	<i>c</i> −199
22621	4*	<i>e</i> −317	21731	7*	<i>e</i> −1207	17985	2*	<i>c</i> −323
22595	5*	<i>e</i> −343	21704	½*	<i>e</i> −1234	17954	3 b.*	<i>c</i> −354
22556	1*	<i>f</i> −439	21562	6*	<i>e</i> −1376	17910	½*	?
22499	10*	<i>e</i> −439	21523	1*	<i>e</i> −1415	17859	6*	<i>c</i> −449
22395	4*	<i>e</i> −543	21381	½*	<i>f</i> −1614	17810	0*	<i>a</i> +545
22323	7*	<i>e</i> −615	21323	10*	<i>e</i> −1615	17761	5*	<i>c</i> −547
22271	5*	<i>e</i> −667	20080	0*	<i>e</i> −2858	17688	6*	<i>c</i> −620

$\Delta \nu'$ 147 (8 b.), 197 (4), 320 (4), 348 (5), 442 (10), 545 (4), 617 (7), 667 (5), 703 (4), 932 (3), 1183 (½), 1206 (7), 1234 (½), 1376 (6), 1415 (1), 1615 (10), 2858 (0), 2959 (1), 3017 (1).

c) Allen, $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Darstellung nach LEBEDEW (ж 45, 1357; Chem. Centr. (I), 1914, S. 1410) durch Eintropfen von 60 g 2, 3-Dibrompropen in eine Mischung von 50 g Zinkstaub und 50 cm³ Äther unter ständigem Rühren. Das entweichende Gas wurde durch Eis-Kochsalz-Mischung von

Tabelle c.

Allen $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Platte 709, 710.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24391	7	<i>q</i> −2997	23442	2	<i>i</i> −1074	21644	4 b.	<i>k</i> −3061
24355	4	<i>p</i> −2998	23267	3 b.	<i>k</i> −1438	21527	4	<i>i</i> −2989
24335	5	Hg; <i>q</i> −3058	21921	2*	<i>f</i> −1074	21506	3 b.*	<i>e</i> −1432
24294	3	<i>p</i> −3059 [o]	21866	15*	<i>e</i> −1072	19939	5*	<i>e</i> −2999
23631	8	<i>k</i> −1074	21715	15	<i>k</i> −2990			

$\Delta \nu'$ 1074 (15), 1435 (3 b.), 2995 (15), 3060 (4 b.).

mitgerissenen Ätherdämpfen befreit und der weitergehende Gasstrom durch eine mit Azeton-Kohlensäure gekühlte U-Röhre geleitet. Das Kondensat wurde einmal aus Eis-Kochsalz-Gemisch und zweimal aus auf -27° abgekühltem Azeton destilliert, wobei die Substanz fast restlos bei $Kp_{760} = -35^{\circ}$ siedete (Literaturangabe: $Kp_{760} = 32^{\circ}$). Sämtliche Teile der Fraktionierungsanlage waren verschmolzen und mit Chlorkalziumverschluß versehen. Ramanaufnahmen der im (in CO_2 -Atmosphäre) zugeschmolzenen Ramanrohr unter Druck verflüssigten Substanz: mit und ohne Filter und mit 12 bzw. 8 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark.

d) *Vinyläthylkarbinol* $H_2C = CH \cdot CH \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ OH \end{smallmatrix}$. Herstellung nach GRIGNARD aus Akrolëin und Äthylmagnesiumbromid. $Kp_{15} = 31.8-32^{\circ}$. (Lit.: $Kp_{20} = 37^{\circ}$, $Kp_{760} = 114-116^{\circ}$). Ramanaufnahme mit und ohne Filter (in letzterem Fall starker Untergrund) bei 14 bzw. 7 St. Exp. Zeit.

Tabelle d.

Vinyläthylkarbinol $H_2C = CH \cdot C \begin{smallmatrix} OH \\ H \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$. Platte 569, 570.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24481	1	<i>p</i> —2872	22105	1*	<i>e</i> —833	21496	5 b.*	<i>e</i> —1442
24455	2	<i>q</i> —2933	22075	4*	<i>e</i> —863	21353	0*	<i>f</i> —1642
24418	2 b.	<i>q</i> —2970 [<i>p</i> , <i>o</i>]	22013	3 b.*	<i>e</i> —925	21303	8*	<i>e</i> —1635
24379	2 b.	<i>q</i> —3009 [<i>p</i>]	21901	2*	<i>e</i> —1037	20064	4*	<i>e</i> —2874 [Hg]
23424	4 b.	<i>k</i> —1281	21870	3*	<i>e</i> —1068	20005	5 b.*	<i>e</i> —2933
23250	2 b.	<i>k</i> —1455	21829	1*	<i>e</i> —1109	19955	1*	<i>e</i> —2983
23061	2	<i>k</i> —1644	21825	2 b.	<i>k</i> —2880	19926	3*	<i>e</i> —3012
22625	1/2 b.*	<i>f</i> —370 (?)	21781	4	<i>k</i> —2924	19852	2*	<i>e</i> —3086
22559	1*	<i>e</i> —379	21719	0*	<i>f</i> —1276	18086	1*	?
22491	1/2 b.*	<i>e</i> —447 (?)	21707	3	<i>k</i> —2998	17860	2*	<i>c</i> —448
22409	3*	<i>e</i> —529	21695	0*	?	17776	4*	<i>c</i> —532
22349	1*	<i>e</i> —589	21662	7*	<i>e</i> —1276	17700	1*	<i>c</i> —608
22277	1*	<i>e</i> —661	21631	2	<i>k</i> —3074 [<i>i</i>]	17532	2*	<i>c</i> —776
22164	3*	<i>e</i> —774	21510	1 b.	<i>i</i> —3006	17439	3 b.*	<i>c</i> —869

$\Delta \nu'$ 374 (1), 448 (1), 530 (4), 598 (1), (661) (1), 775 (3), (833) (1), 866 (3), (925) (3 b.), (1037) (2), (1068) (3), 1278 (7), 1448 (5 b.), 1640 (8), 2875 (2 b.), 2930 (4), 2976 (2 b.), 3009 (3 b.), 3080 (2 b.).

e) *Äthylallen*, $H_2C = C = CH \cdot C_2H_5$ (Literaturangabe: M. BOUIS, Compt. rend. 182, 1925, S. 788; Ann. chim. (10), 9, 1928, S. 402). Vinyläthylkarbinol gibt beim Behandeln mit Phosphortribromid Brom-1-penten (2), das durch Addition von Brom in 1,2,3-Tribrompentan umgewandelt wird. Durch Destillation mit Kaliumhydroxyd erhält man 2,3-Dibrompenten, welches bei der Destillation mit Zinkstaub und 80%igem Alkohol Äthylallen liefert. $Kp_{760} = 38.5-40.5^{\circ}$ (Literaturangabe: $Kp_{760} = 44^{\circ}$). Ramanaufnahme mit

und ohne Filter bei 14 bzw. 8 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark. Das Auftreten der Linie 1640 zeigt eine Verunreinigung durch ein Äthylderivat an.

Tabelle e.

Äthylallen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Platte 576, 577.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24462	3 b.	<i>q</i> —2926	22377	8*	<i>e</i> —561	21651	1*	<i>e</i> —1287
24424	4 b.	<i>q</i> —2964 [<i>k, p, o</i>]	22318	1*	<i>e</i> —620	21603	1 b.	<i>i</i> —2913
24400	6	<i>q</i> —2988	22160	1*	<i>e</i> —778	21568	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —1427 ?
24365	4	<i>p</i> —2988 [<i>o</i>]	22096	2 b.*	<i>e</i> —842	21532	2	<i>i</i> —2984
24302	3	<i>p</i> —3051 [<i>o</i>]	22070	2*	<i>e</i> —868	21497	7 b.*	<i>e</i> —1441
24145	3	<i>k</i> —560	21976	1*	<i>e</i> —962	21347	0*	<i>f</i> —1648
23642	3	<i>k</i> —1063	21950	1 b.*	<i>e</i> —988	21298	4 b.*	<i>e</i> —1640
23598	1	<i>k</i> —1107	21877	4*	<i>e</i> —1061	20073	2*	Hg; <i>e</i> —2865
23581	3 b.	<i>k</i> —1124	21848	{ 3	<i>k</i> —2857	20012	5*	<i>e</i> —2926
23458	2	<i>k</i> —1247 [<i>i</i>]		{ 3*	<i>e</i> —1090	19950	7 b.*	<i>e</i> —2988
23260	5 b.	<i>k</i> —1445	21812	6*	<i>e</i> —1126	19893	4*	Hg; <i>e</i> —3045
23230	1*	<i>e</i> +292	21783	8	<i>k</i> —2922	18136	4s.b.*	<i>c</i> —172
22775	4 Bd.*	<i>e</i> —(163+15)	21744	3	<i>k</i> —2961	18015	5*	Hg; <i>c</i> —293
22648	4*	<i>e</i> —290	21724	10	<i>k</i> —2981	17964	$\frac{1}{2}$?
22433	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —562	21701	2 b.*	<i>e</i> —1237	17740	8*	<i>c</i> —568
22404	2*	<i>e</i> —534	21651	4	<i>k</i> —3054	17690	2*	<i>c</i> —618

$\Delta\nu'$ 168 ± 15 (4), 292 (4), (534) (2), 563 (8), 619 (2), (778) (1), (842) (2), (868) (2), (962) (1), (988) (1 b.), 1062 (4), 1098 (4), 1125 (6), 1242 (2 b.), (1287) (1), 1443 (7 b.), 1640 (4 b.), 2861 (2), 2922 (8), 2963 (3), 2986 (10), 3050 (4).

f) 1,3-Dimethylallen, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{HC}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (Literaturangabe: KURISCHKIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 1904, S. 873). Ausgehend vom Krotonaldehyd über Dichlorkrotonaldehyd, α -Chlorkrotonaldehyd und Butyrchloral (Chem. Centr. (I), 1921, S. 662) stellt man sich Trichloramylalkohol nach GRIGNARD her. Unter Abänderung der Darstellungsvorschrift, Liebigs Ann. 223, 149 (um das Zinkdimethyl zu ersparen), wurden 50 g Methylbromid in 200 cm³ absol. Äther gelöst und mit 13 g Magnesiumspänen in 100 cm³ Äther zur Reaktion gebracht. Bei —15° wurden unter stetem Rühren 45 g Butyrchloral, das in 200 cm³ absol. Äther gelöst war, zugesetzt. Nach eintägigem Stehen wurde unter Kühlung erst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der abgetrennte Äther mit den Extrakten aus der wässrigen Schicht vereinigt, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der ölige Rückstand liefert nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum 31 g des bei $\text{Kp.}_{14} = 95\text{--}96^\circ$ siedenden Trichloramylalkohols (Literaturangaben: $\text{Kp.}_{12} = 93\text{--}95^\circ$, $\text{Kp.}_{15} = 98\text{--}99^\circ$). Durch Behandeln dieser Substanz mit Phosphorpentachlorid und Abspalten des Chlors aus dem erhaltenen Tetrachlorpentan mit Zinkstaub und Alkohol

erhält man das 1,3-Dimethylallen; $Kp_{760} = 49.1-51.1^{\circ}$ (Literaturangabe: $Kp_{760} = 49-51^{\circ}$). Ramanaufnahme: mit und ohne Filter bei 13 bzw. 6 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund mittel, Streuspektrum mittel bzw. schwach.

Tabelle f.

1,3-Dimethylallen $H_3C.HC=C=CH.CH_3$. Platte 643, 644.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24474	0	$q-2914$	22672	$\frac{1}{2}$?	21586	$\frac{1}{2}^*$	$e-1352$
24403	2 b.	$q-2985$	22642	5*	$e-296$	21537	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ \frac{1}{2}^* \end{array} \right.$	$i-2979$ $f-1458$
24367	$\frac{1}{2}$	$p-2986$	22453	0	?	21477	3*	$e-1461$
24103	$\frac{1}{2}$?	22420	5*	$e-518$	20071	2*	Hg; $e-2867$
23634	2	$k-1071$	22122	4 b.*	$e-816$	20020	4*	$e-2918$
23566	2	$k-1139$	21986	1	$k-2719$	19949	4 b.*	$e-2989$
23232	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ \frac{1}{2}^* \end{array} \right.$	$k-1473$ $e+294$	21912	1*	$e-1026$	18097	$\frac{1}{2}^*$	$c-211$
23213	$\frac{1}{2}$?	21870	5*	$e-1068$	18022	4*	Hg; $c-286$
23086	$\frac{1}{2}^*$	$e+148$	21850	1	$k-2855$	17786	3*	$c-522$
22792	5 b.*	$e-146$	21797	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ b.} \\ 5^* \end{array} \right.$	$k-2908$ $e-1141$			
22726	4 b.*	$e-212$	21724	6 b.	$k-2981$			

$\Delta \nu'$ 147 (5 b.), 212 (4 b.), 295 (5), 520 (4), (816) (4 b.), (1026) (1), 1070 (5), 1140 (6), (1352) ($\frac{1}{2}$), 1464 (3), (2719) (1), 2861 (1), 2913 (8 b.), 2984 (6 b.).

g) *Methylisozyanat*, $H_3C.N=C=O$. Die Darstellung erfolgte nach der genauen Vorschrift von K. H. SLOTA-L. LORENZ (Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1322). Das erhaltene Methylisozyanat zeigte nach dem Trocknen mit Chlorkalzium den $Kp_{760} = 39.1-40.1^{\circ}$ [Literaturangaben ohne Barometerstand: SLOTA, $Kp. = 37.4-37.8$; SCHROETER (Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 3357), $Kp. = 42-43^{\circ}$; LEMOULT (Compt. rend. 126, 1898, S. 43), $Kp. = 40^{\circ}$]. Ramanaufnahme: mit und ohne Filter bei 12 bzw. $6\frac{1}{2}$ Stunden Exp.-Zeit. Die Platten zeigten schwaches Streuspektrum auf mittlerem, bzw. mittleres Spektrum auf starkem Untergrund.

Tabelle g.

Methylisozyanat $H_3C.NCO$. Platte 490, 491.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24432	3	$q-2956$	22585	1 b.*	$e-353$	21533	5	$e-1405$
24403	1	$p-2950 [q?]$	22141	1*	$f-854$	21489	3 b.	$e-1449$
23858	3	$k-847$	22084	6*	$e-854$	19986	2	$e-2952$
23292	3	$k-1413$	21761	5	$k-2945$	17454	2	$c-854$
23248	2 b.	$k-1457$	21711	0 ?	$k-2994 ?$			

$\Delta \nu'$ (353) (1 b.), 852 (6), 1409 (5), 1453 (3 b.), 2951 (5), (2994) (0 ?).

h) *Äthylisozyanat*, $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$. Die Darstellung erfolgte analog der des Methylisozyanats. Der erhaltene Ester hatte den $\text{Kp.}_{760} = 59-60^\circ$ [Literaturangabe: ANSCHÜTZ (Liebigs Ann. 359, S. 210), $\text{Kp.}_{760} = 60^\circ$]. Raman-aufnahmen: mit und ohne Filter bei 12 bzw. 9 Stunden Exp.-Zeit. Im ersten Falle schwaches Streuspektrum auf schwachem, im letzteren Falle starkes Spektrum auf starkem Untergrund.

Tabelle h.
Äthylisozyanat $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{NCO}$. Platte 470, 471.

ν'	<i>l</i>	Zuordnung	ν'	<i>l</i>	Zuordnung	ν'	<i>l</i>	Zuordnung
24454	4	<i>q</i> —2934	23246	1	<i>k</i> —1459	21656	2*	<i>e</i> —1282
24412	5 b.	<i>q</i> —2976 [<i>p</i>]	22542	1*	<i>e</i> —396	21597	2*	<i>e</i> —1341
24307	1	<i>k</i> —398 [<i>o</i>]	22431	0*	?	21588	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —2928
24108	1	<i>k</i> —597	22352	1*	<i>e</i> —586	21550	0*	<i>f</i> —1445
24027	0	?	22199	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —796	21506	5*	<i>e</i> —1432
23916	4	<i>k</i> —789	22150	4*	<i>e</i> —788	21485	3*	<i>e</i> —1453
23714	2	<i>k</i> —991	21955	2*	<i>e</i> —983	20061	1*	Hg; <i>e</i> —2877
23614	3	<i>k</i> —1091	21859	3*	<i>e</i> —1079	20000	3	<i>e</i> —2938
23431	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> —1274	21828	2 s.b.	<i>k</i> —2877	19958	2	<i>e</i> —2980
23355	1	<i>k</i> —1350	21773	4	<i>k</i> —2932	17517	3	<i>c</i> —791
23270	4	<i>k</i> —1435	21727	3	<i>k</i> —2978			

$\Delta \nu'$ 397 (1), 592 (1), 791 (4), 987 (2), 1085 (3), 1278 (2), 1346 (2), 1434 (5), 1456 (3), (2877) (2 b.), 2933 (4), 2981 (3).

Tabelle i.
Isopropylisozyanat $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NCO}$. Platte 466, 467.

ν'	<i>l</i>	Zuordnung	ν'	<i>l</i>	Zuordnung	ν'	<i>l</i>	Zuordnung
24463	2 b.	<i>q</i> —2925	23247	2 b.	<i>k</i> —1458	21773	1*	<i>e</i> —1165
24408	4	<i>q</i> —2980	22592	$\frac{1}{4}$ *	<i>e</i> —346	21724	5 b.	<i>k</i> —2981
24369	2	<i>p</i> —2984 [<i>o</i>]	22480	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —458	21663	0*	<i>f</i> —1332
24302	1	<i>o</i> —2991	22348	$\frac{1}{2}$ b.*	<i>e</i> —590	21611	4*	<i>e</i> —1327
24065	0	?	22238	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —757	21605	3 b.	<i>i</i> —2911
23950	2	<i>k</i> —755	22189	5*	<i>e</i> —749	21518	4 b.*	<i>e</i> —1420 [<i>i</i>]
23803	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> —902	22039	2*	<i>e</i> —899	21485	4 b.	<i>e</i> —1453
23758	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —947	21992	1*	<i>e</i> —946 [<i>f</i>]	20065	1*	Hg; <i>e</i> —2873
23603	1	<i>k</i> —1102	21843	2*	<i>e</i> —1095	20009	3 b.*	<i>e</i> —2929
23570	1	<i>k</i> —1135	21835	4	<i>k</i> —2870	19953	3*	<i>e</i> —2985
23376	3	<i>k</i> —1329	21808	1*	<i>e</i> —1130	17693	$\frac{1}{2}$ *	?
23283	4	<i>k</i> —1422	21781	6 b.	<i>k</i> —2924	17555	1*	<i>c</i> —753

$\Delta \nu'$ (346) ($\frac{1}{4}$), (458) ($\frac{1}{2}$), (590) ($\frac{1}{2}$ b.), 753 (5), 900 (2), 946 (1), 1098 (2), 1132 (1), 1165 (1), 1330 (4), 1421 (4 b.), 1455 (4 b.), (2872) (4), 2922 (6 b.), 2984 (5 b.).

i) *Isopropylisozyanat*, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$ (Literaturangabe: A. W. HOFMANN, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 756; der Ester ist nur sehr wenig beschrieben). Die Darstellung erfolgte aus dem Isobuttersäuremethylester. Über das Isobuttersäureamid und das Isobuttersäureamidbromid. Zur Entfärbung des trotz mehrmaliger Destillation braun gefärbten Esters wurde er mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Natriumsulfit geschüttelt und mit Chlorkalzium getrocknet. $\text{Kp.}_{760} = 68-69^\circ$ (Literaturangabe: $\text{Kp.} = 67^\circ$). Ramanaufnahmen: mit und ohne Filter bei 11 bzw. 8 Stunden Exp.-Zeit. Spektrum und Untergrund waren auf den Platten mittel bzw. stark.

Diese Untersuchung wurde mit Mitteln ausgeführt, die die Akademie der Wissenschaften in Wien dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz zur Verfügung gestellt hat. Für die Überlassung dieser Mittel sowie für die Unterstützung bei dem theoretischen Teil der Diskussion haben wir Herrn Prof. Dr. K. W. F. KOHLRAUSCH den Dank auszusprechen.

Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen III

Von

ANTON KAILAN und OTTO STÜBER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Die nachstehend mitgeteilten Versuchsreihen wurden von OTTO STÜBER im wesentlichen in der in den Arbeiten mit CHARLOTTE HARDT¹ und JOSEF KOHBERGER² beschriebenen Versuchsanordnung in den Jahren 1925 und 1926, also zeitlich vor denen der ersteren und anschließend an die des letzteren, ausgeführt.

A. Einfluß der Hydrierungstemperatur.

Es wurde Ölsäure mit 20%igem Nickelkieselgurkatalysator und getrocknetem Elektrolytwasserstoff, der stets auf Abwesenheit von Arsen und Schwefel geprüft wurde³, bei 180°, 160°, 140°, 120° und 100° hydriert. Die Temperaturschwankungen betrugen etwa $\pm 5^\circ$, bei 100° weniger.

a) Darstellung der Ölsäure.

Das von der „Chemosan“ A.-G. gelieferte Elain wurde filtriert, um es von groben Verunreinigungen zu befreien, und hierauf fraktioniert destilliert. Die höchstsiedenden Fraktionen wurden durch Ausfrieren von noch vorhandenen kleinen Mengen Stearin- und Palmitinsäure getrennt, filtriert und destilliert. Man

¹ Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 307, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 307.

² Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 444.

³ Die Mittelwerte von unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchsreihen ergaben untereinander keine größeren Abweichungen mit Wasserstoff aus verschiedenen Flaschen als mit solchem aus der gleichen Flasche.

erhielt so eine bei 12 mm bei 222—225° C übergehende, schwach hellgelbe Flüssigkeit, die im Lichte etwas nachdunkelte.

b) Darstellung des Nickel-Kieselgur-Katalysators.

Reinstes Nickelnitrat wurde in Wasser gelöst, kochend mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag filtriert, gut gewaschen und bei 130° C getrocknet. Die 1 g Nickel äquivalente Menge von 1.58 g Nickelhydroxyd wurde mit 4 g gewaschenem und getrocknetem Kieselgur fein verrieben und reduziert⁴. Die Reduktion wurde in einem Verbrennungsrohr durchgeführt, das sich in einem elektrisch auf 300—320° C geheizten Mantel befand. Zu den Hydrierungen wurde stets die jeweils angegebene Menge Substanz einpipettiert oder eingewogen und mit 0.5 g — bei der Rizinolsäure 5 g — Katalysator vermischt. Die Schüttelgeschwindigkeit betrug 180—200 Touren pro Minute. Die Temperatur des Wasserstoffes im Meßgefäße betrug $18^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$, sein Druck 760 mm Quecksilber.

c) Versuchsreihen.

In den nachstehend und später mitgeteilten Tabellen bedeuten: *s* die Gramme zu hydrierender Substanz, *a* die cm^3 Wasserstoff bei 18° C und 760 mm Druck, die theoretisch (ohne Rücksicht auf den Verbrauch durch die Karboxylgruppe oder vor Beginn des Schüttelns) addiert werden können, *x* die zur angegebenen Zeit bereits aufgenommenen cm^3 Wasserstoff, *t* die Zeit in Minuten, *k* die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen für Minuten und Briggsche Logarithmen berechnete Konstanten, *k_m* das arithmetische Mittel aller *k* und eingeklammert der zwischen 10—30 Minuten gefundenen. *G* die pro Minute addierten cm^2 Wasserstoff, berechnet aus der Differenz gegen die vorausgehende Messung, *G_m* das arithmetische Mittel der *G*. In Klammern ist hier noch der Quotient zwischen den insgesamt addierten cm^3 Wasserstoff und der dazu nötigen Zeit angegeben.

In den auszugsweise mitgeteilten Tabellen werden die *k* und *G* mitgeteilt, die sich auf die erste und die letzte Messung beziehen, ferner eingeklammert noch die höchsten bzw. die niedrigsten Werte, wenn sie mit ersteren nicht zusammenfallen, unter *Z* die Zahl der — meist nach je 5 Minuten — ausgeführten Einzelbestimmungen. In der Rubrik „Gang“ bedeuten *f*, *st*, bzw. —, daß die *k*-Werte fallen, steigen, bzw. keinen Gang aufweisen.

⁴ Ein nach dem D. R. P. Nr. 123482 durch oberflächliche Oxydation von Nickelfeilspänen mit unterchloriger Säure, Waschen mit Wasser und Reduktion hergestellter Katalysator erwies sich unter den Versuchsbedingungen völlig inaktiv.

I. Hydrierungstemperatur 180° C.

1. Vollständige Tabelle 1.

$$s = 17 \cdot 32, \quad a = 1468$$

$a-x$	t	$10^5 \cdot k_1$	G
1373	5	582	19
1298	10	534	15
1253	15	459	9
1208	20	424	9
1168	25	397	8
1128	30	382	8
1093	35	366	7
1063	40	351	6
1028	45	344	7
988	50	344	8
948	55	345	8
908	60	348	8
868	65	351	8
828	70	355	8
788	75	360	8
748	80	366	8
708	85	373	8
668	90	380	8

$$10^5 \cdot k_m = 392 \text{ (439)}; \quad G_m = 9, \quad ({}^{860}/_{90} = 8 \cdot 9)$$

2. Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	s	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gänge
2		550 (552) 372 (319)	18,8 (3·5)	391 (420)	$8 \cdot 1 ({}^{860}/_{120} = 7 \cdot 2)$	19	f
3	17·32	518 (519) 414	17,7	461 (485)	$10 \cdot 7 ({}^{640}/_{60} = 10 \cdot 7)$	12	f
4		242 (263) 251	8 (9) 5	258 (259)	$7 \cdot 2 ({}^{430}/_{60} = 7 \cdot 2)$	12	—
5	8·66 ⁵	550 356	9,2	454 (435)	$5 \cdot 3 ({}^{160}/_{30} = 5 \cdot 3)$	6	f

Als Mittelwert der $k_m \cdot 10^5$ ergibt sich 391 (401) oder ohne den aus bisher nicht aufgeklärten Gründen stark herausfallenden Wert der Tabelle 4 425 (448). Wenn wie hier pro 20 cm^3 bzw. 20 g Ölsäure 0·5 g eines bei zirka 300° reduzierten 20%igen Nickelkieselgurkatalysators verwendet wurden, fand KOHBERGER⁶ mit technischer Ölsäure 473, mit Merckscher 626 und 605, HARDT⁷ im Mittel mit letzterer mit 2 g Katalysator 305 (468) und mit 2 g bzw. 0·5 g eines bei 550° reduzierten Katalysators 478 (638) bzw.

⁵ $a = 734 \text{ cm}^3$.

⁶ L. c. S. 468 soll es in der Rubrik „Katalysator“ statt 26% in beiden Fällen 20% Nickel heißen.

⁷ L. c.

352 (499). Die Abweichungen der von den verschiedenen Beobachtern ermittelten Werte sind nicht größer als die beim gleichen Beobachter unter scheinbar gleichen Bedingungen (vgl. Nr. 4) bisweilen sich ergebenden.

II. Hydrierungstemperaturen 160° bis 100°.

Hydr.- ^o	Tab. Nr.	s	k.10 ⁵	G	k _m .10 ⁵	G _m	Z	Gang
160	{ 6	17·32	182 (183) 120	6·0, 2·0	150 (181)	3·5 (⁶²⁴ / ₂₀₀ = 3·1)	26	f
	{ 7	8·66	162 (172) 170	2·7, 2·0	170 (164)	2·5 (²²⁰ / ₉₀ = 2·4)	6	—
140	{ 8	17·32	150, 95	5, 1·0	133 (142)	3·3 (³¹⁵ / ₁₁₀ = 2·9)	18	f
	{ 9	8·66	80 (92) 58	1·3, 0·5	74 (86)	0·9 (⁷⁰ / ₇₅ = 0·9)	5	f
120	{ [10	17·32	60 (116) 94	2, 5, 1·4	101 (105)	3·0 (³⁰⁷ / ₇₀ = 3·0)	14]	? st
	{ 11	17·32	54, 36	1·8, 0·7	43 (52)	1·1 (³⁹⁰ / ₃₇₅ = 1·0)	17	f
	{ 12	8·66	20 (38) 30	0·3 (1·0) 0·2	31 (25)	0·5 (⁸⁰ / ₁₆₅ = 0·5)	9	—
100	{ 13	17·32	20 (30) 27	0·4 (1·4) 0·6	28 (26)	0·9 (⁶³ / ₇₀ = 0·9)	12	—
	{ 14	17·32	20 (15) 19	0·7 (0·3) (1·0) 0·6	17 (19)	0·6 (²²⁰ / ₃₇₅ = 0·6)	17	—
	{ 15	8·66	20, 11	0·3 (0·1) 0·2	14 (18)	0·2 (⁶⁵ / ₃₇₅ = 0·17)	6	f

d) Ergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte aller *k* bzw. der zwischen 10 und 30 Minuten gefundenen, eingeklammerten, nach steigenden Hydrierungstemperaturen, so erhält man:

Hydr.- ^o	100	120	140	160	180
10 ⁵ <i>k_m</i>	20 (21)	37 (38)	104 (114)	160 (173)	391 (401)

Die *k_m* verhalten sich also wie 1 : 2 : 5 : 8 : 20 oder einschließlich des allerdings stark herausfallenden Wertes der Tabelle 10 wie 1 : 3 : 5 : 8 : 20. Diese Verhältniszahlen sind wegen der schon erwähnten Unsicherheit der Hydrierungstemperaturen um ± 5° und der schlechten Reproduzierbarkeit der „Konstanten“ sehr unsicher. In erster Annäherung wird man aber sagen können, daß diese bei einer Temperaturerhöhung um 20° verdoppelt werden.

B. Einfluß des Trägers auf die Wirksamkeit des Nickelkatalysators.

Es wurden Aluminiumoxyd, Talk, Lindenkohle und Tierkohle als Trägersubstanz verwendet. Die Darstellung der damit erhaltenen Katalysatoren unterschied sich von der des Nickelkieselgurkatalysators nur dadurch, daß statt Kieselgur die gleiche Menge der angeführten Substanzen verwendet wurde.

Für den Nickel-Zeroxydkatalysator wurde das Zeroxyd durch Glühen von Zerooxalat gewonnen.

Das für alle Versuche verwendete Nickelhydroxyd entstammte der gleichen Fällung.

Es wurden durchwegs je 0.5 g des 20% Nickel enthaltenden Katalysators auf je 17.32 g der obigen Ölsäure verwendet; die Hydrierungstemperatur betrug 180°.

a) Versuchsreihen.

Träger	Tab. Nr.	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
Al_2O_3	16	366, 224	12, 4	286 (316)	$6.5 \left(\frac{390}{60} = 6.5 \right)$	12	f
	17	334 (339) 214	11, 4	287 (311)	$7.7 \left(\frac{375}{60} = 6.3 \right)$	6	f
Talk	18	120 (153) 115	4 (6) 2	139 (150)	$3.9 \left(\frac{215}{60} = 3.6 \right)$	9	f
	19	136 (137) 105	4.5, 1.5	125 (136)	$3.2 \left(\frac{315}{100} = 3.2 \right)$	10	f
Linden- kohle	20	90 (101) 29	1.4 (1.6) 0.6	63 (95)	$1.6 \left(\frac{365}{425} = 0.9 \right)$	14	f
	21	60 (94) 78	2.0, 3.5, 1.0	83 (83)	$2.4 \left(\frac{195}{80} = 2.3 \right)$	9	—
Tier- kohle	22	60 (61) 41	2.0, 0.5	52 (61)	$1.3 \left(\frac{150}{115} = 1.3 \right)$	12	f
	23	60 (68) 36	2.0, 2.5, 0.7	50 (63)	$1.3 \left(\frac{135}{115} = 1.2 \right)$	10	f
Ce_2O_3	24	106 (114) 60	3.5, 4.0, 0.5	86 (106)	$1.9 \left(\frac{135}{70} = 1.9 \right)$	7	f
	25	120 (122) 60	4.0, 0.5	94 (106)	$2.3 \left(\frac{125}{65} = 1.9 \right)$	9	f

b) Ergebnisse.

Ordnet man die Trägersubstanzen nach steigender Wirksamkeit, so erhält man:

Träger	Tierkohle	Linden- kohle	Talk	Ce_2O_3	Al_2O_3	Kieselgur
$k_m \cdot 10^5$	51 (62)	73 (89)	90 (106)	132 (143)	287 (314)	391 (401)

KOHBERGER hatte, wie erwähnt, mit 0.5 g 20%igem Nickelkieselgurkatalysator und 17.4 g Ölsäure $k_m \cdot 10^5 = 635$, mit ebensoviel Nickelaluminiumoxydkatalysator 345 beobachtet. Der Befund KOHBERGERS, daß Kieselgur als Trägersubstanz bei der Hydrierung von Ölsäure wirksamer ist als Aluminiumoxyd, konnte also bestätigt werden. Allerdings wird der Unterschied hier kleiner gefunden, doch übersteigen die Abweichungen noch nicht die möglichen. Wie Frl. HARDT gezeigt hat, erhält man mit einem auf Kieselsäure niedergeschlagenen Nickelkatalysator zwei- bis dreimal kleinere k -Werte als mit Nickelkieselgur. Letzteres ist somit von den untersuchten Trägern bei dieser Hydrierung der wirksamste, Tierkohle der unwirksamste; doch übersteigt der Unterschied der letzteren gegenüber Lindenkohle und vielleicht auch Talk noch nicht die Grenzen der beim gleichen Träger möglichen Abweichungen. Auch sind bei Tier- und Lindenkohle verschiedener Provenienz sicher große Unterschiede vorhanden.

C. Einfluß des Metalls im Metallkieselgurkatalysator.

Es wurden wieder durchwegs je 0.5 g des 20% Metall^s enthaltenden Metallkieselgurkatalysators auf je 17.32 g obiger Ölsäure verwendet. Die Hydrierungstemperatur betrug gleichfalls $180^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

a) Darstellung.

1. Wirksame Stoffe.

Reinstes *Kobaltnitrat* ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aqu}$) wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge bei Anwesenheit von Brom gefällt. Das erhaltene Kobaltihydroxyd wurde mit kochendem Wasser einige Male gewaschen und bei 130°C getrocknet. 1.86 g Hydroxyd, entsprechend 1 g Kobalt, wurden nun mit 4 g Kieselgur verrieben und reduziert.

Reinstes *Kupferchlorid* ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ aqu}$) wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge gefällt und gegläht. 1.25 g CuO , entsprechend 1 g Kupfer, wurden mit 4 g Kieselgur verrieben und reduziert.

Ferner wurden Versuche mit einem Eisenkieselgur-Katalysator angestellt, zu dessen Darstellung vom Eisenchlorid ausgegangen worden war.

2. Unter den Versuchsbedingungen unwirksame Stoffe.

Es wurde einerseits Zinkchlorid mit Kalilauge gefällt, das Hydroxyd gewaschen, getrocknet und mit der berechneten Menge Kieselgur verrieben im Wasserstoffstrom erhitzt, andererseits wurden auch *Zinkstaub* und *Zinkdrehspäne* im Wasserstoffstrom erhitzt.

Eine wässrige Lösung von *Bleiazetat* wurde mit der berechneten Menge Kieselgur eingedampft und wie oben behandelt.

Auch im Wasserstoffstrom erhitzte *Bleidrehspäne* bewirkten keine Addition.

Durch Fällung von *Silbernitrat* mit Kalilauge erhaltenes Silberoxyd wurde gewaschen, getrocknet und wie oben mit Kieselgur verrieben reduziert. Versuche damit sowie mit aus *Silberchlorid* gewonnenem Silber verliefen ebenfalls ergebnislos.

Ferner wurde eine wässrige Lösung von *Uranyl nitrat* mit der berechneten Menge Kieselgur eingedampft, verrieben und das

^s Bzw. der unter den Versuchsbedingungen erhaltenen Metallverbindungen. Vgl. über die Wirksamkeit verschiedener Metalle bei der Hydrierung von Äthylen OTTO SCHMIDT, Z. physikal. Chem. 118, 1925, S. 193.

Gemenge ebenso wie mit Kieselgur verriebenes *Antimontrioxyd* im Wasserstoffstrom erhitzt.

Gleichfalls unwirksam erwiesen sich im Wasserstoffstrom erhitztes *Magnesiumpulver*, ebenso behandelte *Kalziumspäne* und *Quecksilber*.

b) Versuchsreihen.

Metall	Tab. Nr.	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
Co	{ 26	424,189	14,2	268 (365)	5·2 ($\frac{705}{150} = 4·7$)	19	f
	{ 27	396 (406)	13,3	378 (399)	8·8 ($\frac{530}{60} = 8·8$)	12	f
	{ 28	456,406	15,5	419 (437)	10·5 ($\frac{475}{50} = 9·5$)	8	f
Cu	{ 29	7·5,3·0	0·25,0·08	4·3 (7·5)	0·11 ($\frac{30}{300} = 0·10$)	7	f
	{ 30	5·0,2·5	0·11,0·03	3·9 (5)	0·08 ($\frac{20}{240} = 0·08$)	6	f
Fe	{ 31	21,4·4	0·7,0·09	10 (18)	0·25 ($\frac{35}{240} = 0·15$)	6	f
	{ 32	30,5·7	1·0,0·1	13 (19)	0·32 ($\frac{38}{200} = 0·19$)	10	f

c) Ergebnisse.

Die Beobachtung KOHBERGERS, daß bei der Reduktion von Olivenöl und Ölsäure mit Kieselgur als Träger Kobalt innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ebenso wirksam ist wie Nickel, konnte hier bei der Ölsäure bestätigt werden. KOHBERGER fand bei 760 mm Druck mit Nickel bzw. Kobalt bei Olivenöl $k \cdot 10^5 = 635$ bzw. 519, bei Merckscher Ölsäure 626 bzw. 605, hier wird bei Ölsäure 391 (401) bzw. 355 (400) gefunden. In weitem Abstände folgt Eisen mit 12 (19). Noch schwächer wirkt unter der Versuchsbedingungen Kupfer mit $k \cdot 10^5 = 4$ (6).

D. Katalytische Hydrierung verschiedener Substanzen.

a) Versuchsanordnung und Substanzen.

Es wurde bei $180^\circ \pm 5^\circ$ (bei Anilin und Cymol bei $160^\circ \pm 5^\circ$) mit je 0·5 g (bei Rizinolsäure 5 g) 20%igem Nickelkieselgurkatalysator, dessen Wirksamkeit mit Ölsäure überprüft worden war, hydriert.

10 cm³ Dekalin nahmen unter obigen Bedingungen innerhalb 300 Minuten keinen Wasserstoff auf.

Das Naphthalin wurde sublimiert; es schmolz bei 80° . Um das Wegsublimieren zu verhindern, wurde mit einer Hydrierungsbirne mit Hahn gearbeitet, die nach der Beschickung mit einem

Gemenge von 3 g Naphthalin und 0.5 g Katalysator evakuiert, dann mit Wasserstoff gefüllt und abermals evakuiert wurde. Nach Einstellung des Wasserstoffdruckes in der Birne bei 18° auf 760 mm Quecksilber wurde diese geschlossen, auf 180° C angeheizt und geschüttelt. Nach einer abgelesenen Zeit wurde auf 18° C abgekühlt. Die Druckdifferenz ergibt nach Öffnung der Birne den absorbierten Wasserstoff; a ist für die Aufnahme von 10 Wasserstoffatomen pro Mol Naphthalin berechnet.

Bei der Hydrierung von *Anthrazen* wurde wie beim Naphthalin verfahren; a ist für die Aufnahme von 14 Wasserstoffatomen pro Mol berechnet.

In analoger Weise wurden *Cymol* (Merck, Siedepunkt 173° bis 177° und *Anilin* (Siedepunkt 184°) hydriert; a ist für die Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen pro Mol berechnet.

Ebenso wurde mit *Nitrobenzol* (Siedepunkt 209° C) verfahren; a bezieht sich auf die Aufnahme von 12 Wasserstoffatomen, bei der Hydrierung von *Rizinolsäure* und *Ölsäureäthylester* dagegen auf die von je 2 Wasserstoffatomen pro Mol.

Bei der Hydrierung von *Benzylalkohol* nahm das Volumen bei gleichem Druck beständig um etwa 5 cm³ pro Stunde zu. Das nach 120 Stunden erhaltene Produkt ging bei 75 und 200° über. Dies wird durch die Angabe von SABATIER erklärt, wonach bei der Reduktion von Benzylalkohol mit Wasserstoff in Anwesenheit von Nickelkatalysatoren Toluol und Methylzyklanon entstehen, also die Hydroxylgruppe jedenfalls reduziert wird.

b) Versuchsreihen.

1. Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Substanz	Tab. Nr.	s	a	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
Ölsäure-Äthylester	{ 37 } { 38 }	9.13	703	{ 304, 514, 281, 308, 288, 4.3, 2.0 }	4.7, 8.1, 4.0, 5.0	400 (363) 296 (289)	5.0 ($\frac{455}{88} = 5.2$) 3.6 ($\frac{340}{100} = 3.4$)	12 6	st —
Naphthalin	{ 39 } { 40 }	3.00 2.00	2800 1867	29, 30, 14 11, 20, 12	1.8, 0.2 0.5, 1.2, 0.2	23 (29) 15	0.9 ($\frac{385}{330} = 0.9$) 0.5 ($\frac{78}{150} = 0.5$)	11 5	f f
Cymol	{ 41 } { 42 }	8.81	4713	{ 5.0, 2.0 } { 5.0, 1.9 }	0.5, 0.2 0.5, 0.2	3.1 (4.5) 2.9 (4.0)	0.3 ($\frac{35}{160} = 0.35$) 0.3 ($\frac{75}{370} = 0.2$)	10 11	f f
Anthrazen	{ 43 } { 44 }	3	2819	{ 117, 42 } { 78, 81, 80 }	7.5, 0.4 5.0, 4.0	65 (92) 80 (79)	3.0 ($\frac{990}{450} = 2.2$) 4.8 ($\frac{430}{90} = 4.3$)	30 9	f —
Anilin	{ 45 } { 46 }	10.2	7863	{ 5.0, 5.5, 3.9 } { 5.0, 5.9, 3.3 }	1.0, 0.5 0.8, 1.5, 0.4	4.8 (5.3) 4.7 (5.0)	0.8 ($\frac{85}{130} = 0.7$) 0.7 ($\frac{307}{530} = 0.6$)	8 17	f f
Nitrobenzol	{ 47 } { 48 }	23	26810	{ 0.8, 1.3, 0.6 } { 0.8, 1.0 }	0.5, 1.7, 0.2 0.5, 0.7	1.0 (0.72) 0.91 (0.80)	0.7 ($\frac{555}{1500} = 0.4$) 0.6 ($\frac{93}{150} = 0.6$)	25 11	— st

2. Vollständige Tabelle 49.

Rizinolsäure $s = 49.54$, $a = 3972$.

$a-x$	t	$10^5 \cdot k_1$	G
3622	3860	1.04	0.1
3322	4170	1.86	0.9
3232	5240	1.70	0.1
3127	6810	1.52	0.1
3007	7620	1.59	0.1
3002	7625	1.59	1.0
2997	7635	1.60	0.5
2972	7725	1.63	0.3
2952	7770	1.66	0.4
2862	8050	1.76	0.3
2342	8130	2.82	6.5
2147	8145	3.28	13.0
2057	9030	3.16	0.1
1877	9960	3.27	0.2
1662	11400	3.32	0.2
1512	12720	3.29	0.1
1252	13980	3.59	0.2
1007	15180	3.93	0.2

Nach 8050 Minuten wurden weitere 5 g Katalysator zuge-
setzt, wodurch, wie man sieht, ein merkliches Ansteigen der
Hydrierungsgeschwindigkeit hervorgerufen wird. Doch sinken die
 G rasch wieder auf den früheren Wert und darunter.

Mittel aus der 1. bis 10. Bestimmung $10^5 \cdot k_m' = 1.60$ $G'_m = 0.38$ ($^{1110}/_{8050} = 0.14$)
 „ „ „ 11. „ 18. „ $10^5 \cdot k_m'' = 3.33$ $G''_m = 2.6$ ($^{1855}/_{7130} = 0.26$)
 Gesamtmittel. $k_m \cdot 10^5 = 2.37$ $G_m = 1.35$ ($^{2065}/_{15180} = 0.20$)

c) Ergebnisse.

Beim Ölsäureäthylester und beim Nitrobenzol fehlt der ab-
steigende Gang der monomolekularen Konstanten, den alle ande-
ren hier und von Frl. HARDT untersuchten Substanzen aufweisen,
ja bei je einer von den beiden Versuchsreihen steigen die k -Werte.

Auch von vier von KOHBERGER mit Ölsäureäthylester unter
gleichen Bedingungen, also auch bei einem Druck (p) von 760 mm
Quecksilber, ausgeführten Versuchsreihen hat nur eine abfallende
 k -Werte. Dagegen steigen diese bei seinen vier mit $p = 1160$ mm
und fallen bei seinen drei mit $p = 360$ mm angestellten Versuchs-
reihen.

Als Mittelwert wurde von KOHBERGER bei $p = 760$ mm
 $k \cdot 10^5 = 713$ gefunden, also innerhalb der Grenzen der Meß-
genauigkeit übereinstimmend mit seinem unter den gleichen Be-

dingungen bei Ölsäure beobachteten (626). Auch hier wird für Ölsäureäthylester mit $k \cdot 10^5 = 348$ ein innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit dem für Ölsäure beobachteten (391) übereinstimmender Wert gefunden. Über die Abweichung des letzteren von den von KOHBERGER und den von Frl. HARDT gefundenen Werten wurde bereits gesprochen.

Da in den Versuchsreihen Nr. 37—49 verschiedene Substanzmengen hydriert wurden, sind die G_m untereinander nicht vergleichbar. Es werden daher nachstehend die G_m auf je ein Gramm $\left(\frac{G_m}{s}\right)$ bzw. je ein Mol $\left(\frac{M \cdot G_m}{s}\right)$ umgerechnet. Die Verschiedenheit der relativen Mengen des Katalysators spielt dagegen, wie in der Arbeit mit Frl. HARDT gezeigt werden konnte, innerhalb der hier vorkommenden Grenzen keine große Rolle. Eine Zusammenstellung der so erhaltenen $\frac{G_m}{s}$ und $\frac{M \cdot G_m}{s}$ mit den Mittelwerten der k_m ergibt:

Substanz	Ölsäure- Äthyl- Ester	Naphthalin	Cymol	Anthrazen	Anilin	Nitro- benzol	Ric. Öls.
G_m/s	0.55	0.275	(0.034)	2.6	(0.074)	0.028	0.027
$M G_m/s$	170	34	(4.6)	463	(6.8)	3.5	8.2
$k_m \cdot 10^5$	348	19	(3.0)	73	(4.8)	1.0	2.4

Die Werte für Cymol und Anilin sind eingeklammert, da sie sich nicht wie die übrigen auf eine Hydrierungstemperatur von 180° , sondern auf eine solche von 160° beziehen. Bei 180° wären die k_m etwa zwei bis dreimal so groß.

Es zeigt somit von den hier untersuchten Substanzen unter den Versuchsbedingungen pro Mol das Anthrazen die größte, das Nitrobenzol die kleinste Additions geschwindigkeit. Dagegen sind, da beim Anthrazen mit der Additionsmöglichkeit von 14, beim Ölsäureäthylester nur mit der von 2 Wasserstoffatomen gerechnet wurde, die monomolekularen Konstanten des letzteren viel größer als die des ersteren.

E. Zusammenfassung.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten für die Hydrierung von Ölsäure mit 20%igem Nickel-Kieselgurkatalysator werden zwischen 100° und 180° für je 20° Temperaturerhöhung ungefähr verdoppelt.

Als Trägersubstanzen für Nickel wirken bei der Hydrierung von Ölsäure bei 180° Tier- und Lindenkohle sowie Talk schwächer als Ceroxyd, letzteres schwächer als Aluminiumoxyd und dieses

— übereinstimmend mit dem Befunde KOHBERGERS — schwächer als Kieselgur. Auf letzterem als Träger wirken — gleichfalls übereinstimmend mit den Beobachtungen KOHBERGERS — Nickel und Kobalt ungefähr gleich stark, viel schwächer dagegen Eisen und noch schwächer als dieses Kupfer. Dagegen konnte mit Zink, Blei, Silber, Antimon und Urandioxyd auf Kieselgur sowie mit Magnesium, Kalzium und Quecksilber unter den Versuchsbedingungen bei 180° keine Wasserstoffaddition durch Ölsäure beobachtet werden.

Es werden die Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ölsäureäthylester, Rizinolsäure, Naphthalin, Anthrazen und Nitrobenzol bei 180°, von Cymol und Anilin bei 160° bestimmt. Davon zeigt Nitrobenzol die kleinste, Ölsäureäthylester die größte monomolekulare Konstante. Letztere ist — übereinstimmend mit dem Befunde KOHBERGERS — praktisch ebenso groß wie die der Ölsäure. In cm^3 pro Minute addierten Wasserstoffs pro Mol gerechnet, zeigt Anthrazen die größte, Nitrobenzol die kleinste Additions-geschwindigkeit.

Weitere Beiträge zur photochemischen Kinetik

Von

RUDOLF WEGSCHEIDER

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1932)

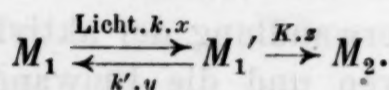
Wenn bei photochemischen Reaktionen die Ausbeute an Endprodukt kleiner ist als die nach dem EINSTEINSCHEN Äquivalentgesetz zu erwartende, so kann dies dadurch erklärt werden, daß ein Teil der durch das Licht aktivierten Molekeln die Aktivierungsenergie durch Umwandlung in Wärmeenergie (durch sog. Stöße zweiter Art) wieder verliert. Ich habe daher¹ Formeln für den Ablauf photochemischer Reaktionen unter folgenden Voraussetzungen entwickelt. Eine Molekelart M_1 wird durch das Licht zu Molekeln M_1' entsprechend dem Äquivalentgesetz aktiviert. Über die Natur der aktivierten Molekel braucht dabei keine Voraussetzung gemacht zu werden. Dazu kommen zwei Dunkelreaktionen, die Rückverwandlung der aktivierten Molekeln in die ursprünglichen inaktiven und die Umwandlung der aktivierten Molekeln in einen anderen Stoff M_2 . Die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung ist durch das Äquivalentgesetz gegeben². Auch die anderen Geschwindigkeitskonstanten wurden als endlich vorausgesetzt. Es wurde ferner angenommen, daß das Licht nur von M_1 absorbiert wird. Die letztere Voraussetzung schränkt die Anwendbarkeit der Formeln stark ein; es war daher wünschenswert, sie fallen zu lassen. Damit die Rechnung nicht zu verwickelt werde, mußte in anderer Beziehung eine Vereinfachung eingeführt werden. Diese lag sehr nahe. Da die aktivierten Molekeln nur in sehr kleiner Konzentration auftreten (eine sehr kleine Lebensdauer haben), müssen die Geschwindigkeitskonstanten der nachfolgenden Dunkelreaktionen sehr viel größer sein als die der Lichtreaktion. Man wird daher eine genügende Annäherung bekommen, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten der Dunkelreaktionen als unendlich groß annimmt. Die aus dieser Annahme folgenden Formeln sind im Abschnitt I abgeleitet. Die

¹ Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 291; Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 33.

² R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 279.

interessante Beobachtung von WEIGERT und PRUCKNER³, daß bei der photochemischen Umlagerung des *o*-Nitrobenzaldehyds in Azetonlösung das vom Azeton absorbierte Licht die Umlagerung ebenso bewirkt wie das vom Aldehyd absorbierte, gab ferner Veranlassung, im zweiten Abschnitt auch für diesen Fall Formeln aufzustellen. Hervorzuheben ist, daß diese Formeln *nur eine einzige Konstante (β) enthalten, welche den Versuchsergebnissen angepaßt werden kann*. Die übrigen sind entweder durch die Theorie bestimmt oder müssen durch Messungen anderer Art ermittelt werden. In den folgenden zwei Abschnitten werden die Formeln auf die Fälle ausgedehnt, daß ein Umlagerungsgleichgewicht der Lichtreaktion vorgelagert ist oder das Endprodukt eine Rückverwandlung erleidet. Anwendungen der Formeln des I. und II. Abschnittes finden sich in der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Abhandlung „Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds II“.

I. Photochemische Umlagerung in nicht sensibilisierendem Lösungsmittel.



In dem obenstehenden Reaktionsschema sind $k = 1/N h \nu$, k' , K Geschwindigkeitskonstanten, x , y , z die Reaktionsveränderlichen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Konzentrationen, ferner die Bezeichnungen für die theoretischen (auf die Basis e bezogenen) Absorptionskonstanten:

Molekelart	M_1	M_1'	M_2	Lösungsmittel
Konzentration.....	$A - x + y$	$x - y - z$	z	—
Absorptionskonstante..	κ_1	—	κ_2	κ_L

Von einer etwaigen Absorption der aktivierten Molekeln wurde wegen ihrer kleinen Konzentration abgesehen.

Berechnung des Umsatzes.

Die Differentialgleichungen sind:

$$\frac{dx}{dt} = kJ \kappa_1 (A - x + y), \quad \frac{dy}{dt} = k' (x - y - z), \quad \frac{dz}{dt} = K (x - y - z).$$

J ist die als paralleles Strahlenbündel an einer bestimmten Stelle auf den Quadratzentimeter in der Sekunde einfallende

³ Ebendort, Bodensteinband 1931, S. 780.

Lichtenergie. Die Konstanten k' und K sind von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig, falls die verschiedenen Wellenlängen einen und denselben aktivierten Zustand M_1' erzeugen. Aus den zwei letzten Gleichungen folgt $y/z = k'/K$. Diese Beziehung bleibt gültig, wenn k' und K unendlich sind. Die Unendlichkeit von k' und K bedingt, daß die Konzentration von M_1' Null ist, also $x = y + z$. Daraus folgt $x = z(k'/K + 1)$ oder

$$z = \beta x, y = (1 - \beta)x, \beta = \frac{K}{K + k'}. \quad (1)$$

β ist der in das Endprodukt umgewandelte Bruchteil des durch das Licht aktivierten Ausgangsstoffes. Somit ist $dx/dt = kJx_1(A - \beta x)$. Zur Berechnung des von Ort und Zeit abhängigen J hat man

$$-dJ = J[x_1(A - \beta x) + x_2\beta x + x_L]ds = J(M + Nx)ds, \text{ wo} \\ M = x_1A + x_L, N = \beta(x_2 - x_1).$$

Bei guter Durchmischung sind die Konzentrationen nur von der Zeit, aber nicht vom Ort abhängig. Bei gegebenen Konzentrationen hat man an der Stelle s

$$J = J_0 e^{-(M + Nx)s} \quad (2)$$

(J_0 Lichtintensität an der Eintrittsstelle). Daher

$$dx/dt = kJ_0 x_1 (A - \beta x) e^{-(M + Nx)s}.$$

Im folgenden wird angenommen, daß der ganze Reaktionsraum belichtet wird. Da dx/dt ein Umsatz in der Raumeinheit ist und der Ausdruck von s abhängt, gilt er nur für ein unendlich kleines Volumelement qds . Multipliziert man damit und integriert nach s mit den Grenzen 0 und S , so erhält man die Konzentrationsänderung im ganzen Versuchsraum

$$\frac{dx}{dt} S = \frac{kx_1 J_0 (A - \beta x)}{M + Nx} [1 - e^{-(M + Nx)S}].$$

Wegen der Veränderlichkeit der Konzentrationen mit der Zeit gilt dieser Ausdruck nur für die unendlich kleine Zeit dt . Das Schlußergebnis erhält man, indem man mit dt multipliziert und die folgende Gleichung integriert:

$$dt = \frac{(M + Nx) dz}{\beta O (A - z) [1 - e^{-(M + Nx)S}]}, O = \frac{kx_1 J_0}{S}, Nx = (x_2 - x_1)z. \quad (3)$$

Ist der Reaktionsraum V größer als der lichtdurchflossene Raum qS (q Querschnitt), so ist $O = kx_1 J_0 q/V$.

Die Integration ist im allgemeinen näherungsweise (z. B. nach der SIMPSONSCHEM Regel) auszuführen⁴. Geschlossene Integration ist in folgenden Fällen möglich:

$$\kappa_1 = \kappa_2, \text{ also } N = 0, z = A \left[1 - e^{\frac{-\beta O t (1 - e^{-MS})}{M}} \right]. \quad (4)$$

Starke Absorption ($[M + N x]$ S groß, gleichgültig, ob die starke Absorption vom Ausgangsstoff oder vom Lösungsmittel herrührt):

$$\beta O t = (\kappa_1 - \kappa_2) z + (\kappa_2 A + \kappa_L) \ln \frac{A}{A - z}. \quad (5)$$

Diese Gleichung kann nach z näherungsweise (z. B. nach NEWTON) aufgelöst werden. Für $N = 0$ benützt man Gleichung 4 und setzt $e^{-MS} = 0$.

Bei schwacher Gesamtabsorption kann man die Exponentielle in eine Reihe entwickeln. Bricht man mit der ersten Potenz des Exponenten ab, so wird

$$z = A [1 - e^{-\beta k \kappa_1 J_0 t}]. \quad (6)$$

Diese Formel kann aber schon bei schwacher Absorption (z. B. 4%) Fehler von 2 bis 3% geben. Daher empfiehlt es sich, die etwas verwickeltere Formel zu benützen, die man erhält, wenn man in der Reihenentwicklung auch die zweite Potenz des Exponenten benutzt. Man erhält

$$z = \frac{A (2 - MS) (e^{OSIP} - 1)}{(2 - MS) e^{OSIP} - A (\kappa_2 - \kappa_1) S}, P = \beta \left[1 - \frac{S}{2} (A \kappa_2 + \kappa_L) \right]. \quad (7)$$

Aus den Formeln geht hervor, daß die Absorption des Reaktionsproduktes und des Lösungsmittels den Reaktionsverlauf stark beeinflussen kann. Selbst eine schwache Absorption des Lösungsmittels kann bei kleinem A erheblichen Einfluß haben. Nach Gleichung 6 verschwinden diese Einflüsse bei schwacher Absorption; entsprechend der Ungenauigkeit dieser Gleichung gilt das aber nur in recht grober Annäherung.

Berechnung der Lichtabsorption.

1. *Gesamtabsorption*. Die an der Stelle s durch den Quadrat-zentimeter in der Sekunde fließende Lichtenergie J ist durch

⁴ Man erhält so eine Tafel, welche die t für äquidistante z gibt. Das zu einem bestimmten t gehörige z findet man dann durch Interpolation nach LAGRANGE.

Gleichung 2 gegeben. Daher ist die auf der Strecke ds absorbierte Lichtenergie

$$dE = -dJ = J (M + Nx) ds = J_0 (M + Nx) e^{-(M+Nx)s} ds.$$

Die im ganzen Gefäß bei konstanten Konzentrationen für ein Quadratzentimeter und eine Sekunde absorbierte Lichtenergie findet man durch Integration nach s :

$$\Delta E = J_0 [1 - e^{-(M+Nx)S}].$$

Wegen der Veränderlichkeit der Konzentrationen mit der Zeit multipliziert man mit dt . Die Integration gibt die für ein Quadratzentimeter absorbierte Lichtenergie. Bei starker Absorption erhält man $E = J_0 t$, wie es sein muß. Um die Integration allgemein auszuführen, ersetzt man auf der rechten Seite dt durch $\frac{dt}{dz} dz$ und entnimmt dt/dz der Gleichung 3. Das gibt

$$E = \frac{S}{\beta k \kappa_1} \left[(\kappa_1 - \kappa_2) z + (\kappa_L + A \kappa_2) \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right)^{-1} \right]. \quad (8)$$

Diese Gleichung gestattet, den Umsatz aus der absorbierten Lichtenergie zu berechnen.

2. *Absorption durch den reagierenden Stoff.* Es ist $-dJ_1 = J \kappa_1 (A - \beta x) ds$ und J durch Gleichung 2 gegeben. In gleicher Weise wie früher erhält man

$$\Delta E_1 = \frac{J_0 \kappa_1 (A - \beta x)}{M + Nx} [1 - e^{-(M+Nx)S}]^5$$

$$E_1 = Sz/k\beta. \quad (9)$$

$E_1 k$ ist die Zahl der Mole, die von der aufgenommenen Energie angeregt werden können. Sz ist die Molenzahl des gebildeten Endprodukts. $Sz/E_1 k = \beta$ ist also das Güteverhältnis, bezogen auf die vom reagierenden Stoff absorbierte Lichtenergie. Bei den hier gemachten Annahmen ist also das Güteverhältnis bei gegebener Wellenlänge und Temperatur völlig unabhängig von den Versuchsbedingungen und, wenn verschiedene Wellenlängen denselben Anregungszustand erzeugen, auch unabhängig von der Wellenlänge. Dem Umstand, daß die kinetischen Ener-

⁵ Man gelangt zu dieser Formel auch auf Grund der im wesentlichen schon bei WARBURG, Sitzb. Ak. Wiss. Berlin 1918, S. 1229, auftretenden, von LANGEDIJK, Rec. trav. chim. 44, 1925, S. 177, abgeleiteten Formel für die Verteilung des Lichtes auf mehrere absorbierende Stoffe. Nach dieser Formel ist $-dJ_1 = -dJ \frac{\kappa_1 (A - \beta x)}{M + Nx}$. $-dJ$ ist durch die bei der Gesamtaborption gegebene Formel auszudrücken, dann ist nach s zu integrieren.

gien der einzelnen Molekeln verschieden sind, tragen schon die Geschwindigkeitskonstanten Rechnung.

Daß das Güteverhältnis von den Versuchsbedingungen unabhängig herauskommt, ist eine Folge der Annahme, daß die Dunkelreaktionen unendlich rasch verlaufen, und ist in diesem Fall eine auch ohne Rechnung einzusehende Selbstverständlichkeit. In einer früheren Abhandlung⁶ habe ich die auf eine Molekel des Endprodukts entfallende Quantenaufnahme (den reziproken Wert des Güteverhältnisses) für den Fall endlicher Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Die Formeln zeigen, daß der Quantenverbrauch mit der Zeit abnimmt und bei $t = \infty$ den Wert $1/\beta$ erreicht. Besonders einfach ergibt sich das aus den auf starke Absorption bezüglichen Gleichungen 29 und 30 (a. a. O., S. 305).

3. *Absorption durch den gebildeten Stoff.* Ausgehend von $-dJ_2 = Jx_2 z ds$ erhält man

$$E_2 = \frac{x_2 S}{\beta k x_1} \left[-z + A \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right) - 1 \right]. \quad (10)$$

4. *Absorption durch das Lösungsmittel.* Aus $-dJ_L = Jx_L ds$ folgt

$$E_L = \frac{x_L S}{\beta k x_1} \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right) - 1. \quad (11)$$

II. Photochemische Umlagerung in sensibilisierendem Lösungsmittel.

Der Beobachtung von WEIGERT und PRUCKNER, daß in dem von ihnen untersuchten Fall das vom Lösungsmittel absorbierte Licht ebenso wirkt, als wenn es vom umwandlungsfähigen Stoff absorbiert worden wäre, trägt folgendes Reaktionsschema Rechnung:



Die Geschwindigkeitskonstante k ist für beide Lichtreaktionen die gleiche. Die hier nicht aufgenommene Reaktion $L' \rightarrow L$ tritt sicher auch ein. Denn in belichtetem reinem Azeton verwandelt sich die Lichtenergie in Wärme. Um aber die von WEIGERT und PRUCKNER gefundenen Verhältnisse darzustellen, muß

⁶ Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 299, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 47.

man die Geschwindigkeit dieser letzteren Reaktion als sehr klein gegenüber der Sensibilisierungsreaktion annehmen. Diese Annahme erscheint vom Standpunkt der Atomistik schwierig. Aber die gleichen Schwierigkeiten treten bei anderen unzweifelhaften Tatsachen auf, z. B. bei der katalytischen Wirkung geringer Spuren auf Reaktionen in verdünnten Lösungen und bei der Einflußlosigkeit indifferenten Gase auf die Geschwindigkeit von Gasreaktionen⁷. Somit muß diese Annahme als zulässig betrachtet werden.

Die so erhaltenen Formeln müssen, entsprechend dem allgemeinen Verhalten sensibilisierter Reaktionen⁸, bei sehr großem Umsatz ungültig werden. Denn wenn die Konzentration von M_1 sehr klein geworden ist, ist die Annahme $k'' = \infty$ auch als Näherungsannahme unzulässig, da bei $[M_1] = 0$ das aktivierte Lösungsmittel wieder vollständig in den inaktiven Zustand übergeht. Die Konzentrationen sind:

$$\begin{array}{ccccccc} M_1 & & M_1' & & M_2 & & L' \\ A - x + y - v & & x - y - z + v & & z & & u - v \end{array}$$

Verlaufen die hier berücksichtigten Dunkelreaktionen unendlich rasch, so ist $x = y + z - v$, $u = v$. Wie früher bleibt $y/z = k'/K$. Daher ist $x + v = z(1 + k'/K)$. Setzt man wieder $\beta = K/(K + k')$, ferner $x + v = w$, so wird

$$z = \beta w; y = (1 - \beta)w.$$

Berechnung des Umsatzes.

Die Geschwindigkeitsgleichungen der beiden langsamen Reaktionen sind:

$$dx/dt = kJ \kappa_1 (A - x + y - v) = kJ \kappa_1 (A - \beta w), \quad du/dt = kJ \kappa_L.$$

Durch Addition erhält man

$$dw/dt = kJ [\kappa_1 (A - \beta w) + \kappa_L] = kJ (M - \kappa_1 \beta w).$$

Für J gilt wieder Gleichung 2, nur ist x durch w zu ersetzen. M und N behalten ihre frühere Bedeutung. In derselben Weise wie bei I. erhält man

$$\frac{kJ_0}{S} dt = \frac{(M + Nw) dw}{(M - \kappa_1 \beta w) [1 - e^{-(M + Nw)S}]} \quad (13)$$

⁷ Siehe auch BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 136.

⁸ R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 286.

gien der einzelnen Molekeln verschieden sind, tragen schon die Geschwindigkeitskonstanten Rechnung.

Daß das Güteverhältnis von den Versuchsbedingungen unabhängig herauskommt, ist eine Folge der Annahme, daß die Dunkelreaktionen unendlich rasch verlaufen, und ist in diesem Fall eine auch ohne Rechnung einzusehende Selbstverständlichkeit. In einer früheren Abhandlung⁶ habe ich die auf eine Molekel des Endprodukts entfallende Quantenaufnahme (den reziproken Wert des Güteverhältnisses) für den Fall endlicher Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Die Formeln zeigen, daß der Quantenverbrauch mit der Zeit abnimmt und bei $t = \infty$ den Wert $1/\beta$ erreicht. Besonders einfach ergibt sich das aus den auf starke Absorption bezüglichen Gleichungen 29 und 30 (a. a. O., S. 305).

3. *Absorption durch den gebildeten Stoff.* Ausgehend von $-dJ_2 = Jx_2 z ds$ erhält man

$$E_2 = \frac{x_2 S}{\beta k x_1} \left[-z + A \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right)^{-1} \right]. \quad (10)$$

4. *Absorption durch das Lösungsmittel.* Aus $-dJ_L = Jx_L ds$ folgt

$$E_L = \frac{x_L S}{\beta k x_1} \ln \left(1 - \frac{z}{A} \right)^{-1}. \quad (11)$$

II. Photochemische Umlagerung in sensibilisierendem Lösungsmittel.

Der Beobachtung von WEIGERT und PRUCKNER, daß in dem von ihnen untersuchten Fall das vom Lösungsmittel absorbierte Licht ebenso wirkt, als wenn es vom umwandlungsfähigen Stoff absorbiert worden wäre, trägt folgendes Reaktionsschema Rechnung:



Die Geschwindigkeitskonstante k ist für beide Lichtreaktionen die gleiche. Die hier nicht aufgenommene Reaktion $L' \rightarrow L$ tritt sicher auch ein. Denn in belichtetem reinem Azeton verwandelt sich die Lichtenergie in Wärme. Um aber die von WEIGERT und PRUCKNER gefundenen Verhältnisse darzustellen, muß

⁶ Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 299, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 47.

man die Geschwindigkeit dieser letzteren Reaktion als sehr klein gegenüber der Sensibilisierungsreaktion annehmen. Diese Annahme erscheint vom Standpunkt der Atomistik schwierig. Aber die gleichen Schwierigkeiten treten bei anderen unzweifelhaften Tatsachen auf, z. B. bei der katalytischen Wirkung geringer Spuren auf Reaktionen in verdünnten Lösungen und bei der Einflußlosigkeit indifferenten Gase auf die Geschwindigkeit von Gasreaktionen⁷. Somit muß diese Annahme als zulässig betrachtet werden.

Die so erhaltenen Formeln müssen, entsprechend dem allgemeinen Verhalten sensibilisierter Reaktionen⁸, bei sehr großem Umsatz ungültig werden. Denn wenn die Konzentration von M_1 sehr klein geworden ist, ist die Annahme $k'' = \infty$ auch als Näherungsannahme unzulässig, da bei $[M_1] = 0$ das aktivierte Lösungsmittel wieder vollständig in den inaktiven Zustand übergeht. Die Konzentrationen sind:

$$A - x + y - v \quad x - y - z + v \quad z \quad u - v$$

Verlaufen die hier berücksichtigten Dunkelreaktionen unendlich rasch, so ist $x = y + z - v$, $u = v$. Wie früher bleibt $y/z = k'/K$. Daher ist $x + v = z(1 + k'/K)$. Setzt man wieder $\beta = K/(K + k')$, ferner $x + v = w$, so wird

$$z = \beta w; y = (1 - \beta)w.$$

Berechnung des Umsatzes.

Die Geschwindigkeitsgleichungen der beiden langsamen Reaktionen sind:

$$dx/dt = kJx_1(A - x + y - v) = kJx_1(A - \beta w), \quad du/dt = kJx_L.$$

Durch Addition erhält man

$$dw/dt = kJ[x_1(A - \beta w) + x_L] = kJ(M - x_1\beta w).$$

Für J gilt wieder Gleichung 2, nur ist x durch w zu ersetzen. M und N behalten ihre frühere Bedeutung. In derselben Weise wie bei I. erhält man

$$\frac{kJ_0}{S} dt = \frac{(M + Nw) dw}{(M - x_1\beta w) [1 - e^{-(M + Nw)S}]} \quad (13)$$

⁷ Siehe auch BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 136.

⁸ R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 286.

Ist der Reaktionsraum V größer als der belichtete Raum $q S$, so ist statt $k J_0 d t / S$ $k J_0 q d t / V$ zu setzen.

Für den Sonderfall $\alpha_1 = \alpha_2$ erhält man

$$z = \frac{M}{\alpha_1} \left[1 - e^{\frac{-\alpha_1 \beta k J_0 (1 - e^{-MS}) t}{MS}} \right]. \quad (14)$$

Bei starker Gesamtaborption erhält man

$$\frac{\alpha_1 \beta k J_0 t}{S} = (\alpha_1 - \alpha_2) z + \frac{\alpha_2 M}{\alpha_1} \ln \left(1 - \frac{\alpha_1}{M} z \right)^{-1}. \quad (15)$$

Für den Sonderfall $\alpha_1 = \alpha_2$ ist bei starker Absorption die Gleichung 14 unter Weglassung von e^{-MS} zu verwenden.

Bei schwacher Absorption gibt die grösste Näherung

$$z = \frac{M}{\alpha_1} [1 - e^{-k J_0 \alpha_1 \beta t}]. \quad (16)$$

Bei Hinzufügung des quadratischen Gliedes der Reihenentwicklung des Exponenten erhält man

$$w = \frac{M(2 - MS)(e^{k J_0 t Q} - 1)}{\alpha_1 \beta (2 - MS) e^{k J_0 t Q} - NSM}, \quad Q = \frac{1}{2} [\alpha_1 \beta (2 - MS) - MNS]. \quad (17)$$

Berechnung der Lichtabsorption.

In gleicher Weise wie bei I. ergibt sich die gesamte Lichtabsorption

$$E = \frac{S}{\alpha_1 k \beta} \left[(\alpha_1 - \alpha_2) z + \frac{\alpha_2 M}{\alpha_1} \ln \left(1 - \frac{\alpha_1}{M} z \right)^{-1} \right], \quad (18)$$

die Absorption durch den reagierenden Stoff M_1

$$E_1 = \frac{S}{k \beta} \left[z - \frac{\alpha_L}{\alpha_1} \ln \left(1 - \frac{\alpha_1}{M} z \right)^{-1} \right], \quad (19)$$

die Absorption durch das gebildete Produkt M_2

$$E_2 = \frac{S \alpha_2}{k \alpha_1 \beta} \left[-z + \frac{M}{\alpha_1} \ln \left(1 - \frac{\alpha_1}{M} z \right)^{-1} \right], \quad (20)$$

die Absorption durch das Lösungsmittel

$$E_L = \frac{S \alpha_L}{k \alpha_1 \beta} \ln \left(1 - \frac{\alpha_1}{M} z \right)^{-1}. \quad (21)$$

Photochemisch wirksam ist hier $E_1 + E_L$. Nun ist

$$E_1 + E_L = Sz / k \beta. \quad (22)$$

Das Güteverhältnis, bezogen auf die wirksame Energie, ist daher auch hier β , unabhängig von der Wellenlänge, falls die ver-

schiedenen Lichtarten sowohl unmittelbar als auf dem Umweg über das aktivierte Lösungsmittel immer denselben angeregten Zustand M_1' erzeugen. Auch hier würde die Konstanz des Güteverhältnisses entfallen, wenn die Dunkelreaktionen zum Teil mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen würden.

III. Reaktion mit vorgelagerter Umlagerung.

Wenn ein Ausgangsstoff M vorliegt, der sich in den lichtempfindlichen Stoff M_1 umlagern und aus ihm zurückbilden kann, und wenn diese beiden Reaktionen sehr rasch zu einem Gleichgewicht führen, so ist $G[M_1] = [M]$, wo G die Gleichgewichtskonstante. Ist A die gesamte Anfangskonzentration der beiden Molekelarten M und M_1 , so ist die Anfangskonzentration $[M_1] = A/(1 + G)$. Es bleiben also die vorstehenden Gleichungen gültig, wenn man A durch $A/(1 + G)$ ersetzt.

Das gleiche Reaktionsschema hat JANSSEN⁹ behandelt, jedoch unter anderen Voraussetzungen. Er nimmt an, daß die Reaktionen zwischen M und M_1 mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen, daß die Lichtabsorption sehr stark und der Umsatz so gering ist, daß die Konzentration von M als konstant betrachtet werden kann. Er erklärt durch diese Annahmen insbesondere die Erscheinung, daß bei der von ihm untersuchten Umlagerung des Nitroterephthalaldehyds die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (in meiner Bezeichnung z/t) mit steigender Zeit abnimmt. Es mag darauf hingewiesen werden, daß diese Erscheinung auch mit den hier gebrauchten Annahmen verträglich ist. Wenn Ausgangsstoff und Endprodukt gleich stark absorbieren und das Lösungsmittel nicht sensibilisiert, gilt Gleichung 4. Bildet man aus ihr z/t , so sieht man, daß dieser Ausdruck mit steigendem t abnimmt. Dasselbe gilt bei Gleichung 5 infolge des zweiten Gliedes. Das gleiche gilt für die Gleichungen 14 und 15. Die Gleichungen 4 und 14 geben auch für $J_0 = \infty$ $d(z/t)/dJ_0 = 0$, entsprechend den Beobachtungen von JANSSEN. Es ist daher denkbar, daß sich entgegen der Ansicht WEIGERTS¹⁰ seine Beobachtungen und die JANSSENS einheitlich deuten lassen. Eine Berechnung der Versuche JANSSENS auf Grund der hier aufgestellten Formeln konnte nicht versucht werden, da die Lichtabsorption des Reaktionsproduktes nicht bekannt ist. Eine Berechnung WEIGERTSCHER Versuche findet sich in meiner ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Mitteilung „Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds II“.

IV. Photochemische Umlagerung mit Rückumwandlung.

1. Die Rückumwandlung sei eine langsame Dunkelreaktion, das Lösungsmittel sensibilisiere nicht. Zu den in I. angenommenen

⁹ Z. physikal. Chem. B 18, 1932, S. 258.

¹⁰ Ebendort B 18, 1932, S. 368.

Reaktionen kommt $M_2 \xrightarrow{k_2 \cdot q} M_1$ hinzu. Die jeweilige Konzentration von M_1 ist $A - x + y + q$, die von M_2 $z - q$. Die Gleichungen 1 bleiben unverändert. Die Geschwindigkeitsgleichungen sind

$$dx/dt = kJx_1(A - \beta x + q), \quad dq/dt = k_2(\beta x - q).$$

Setzt man die Konzentration des Produkts M_2 $\beta x - q = r$, so folgt

$$dr/dt = \beta kJx_1 A - (\beta kJx_1 + k_2)r, \quad \text{wo } J = J_0 e^{-(M+Lr)s} \quad \text{und} \\ L = x_2 - x_1.$$

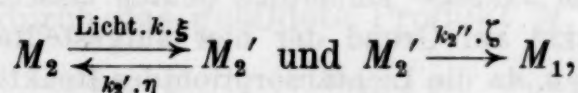
Die wie früher zu führende Durchrechnung gibt

$$\frac{t}{S} = \int_0^r \frac{(M + Lr) dr}{\beta kJ_0 x_1 (A - r) [1 - e^{-(M+Lr)S}] - k_2 r S (M + Lr)}. \quad (23)$$

Die geschlossene Integration ist wieder bei $x_1 = x_2$, bei sehr starker und bei schwacher Absorption möglich. Der Raumersparnis halber setze ich diese Formeln nicht her. Für die von M_1 absorbierte Energie ergeben sich Ausdrücke, die nicht geschlossen integrierbar sind. Das Güteverhältnis ist von β verschieden und hängt von der Zeit ab.

2. Bezüglich der Rückumwandlung gilt dieselbe Annahme wie im vorigen Fall. Das Lösungsmittel sensibilisiert wie bei II. Die Konzentration des gebildeten M_2 ist $r = \beta(x + v) - q$. Es kommt dieselbe Formel heraus wie im vorigen Fall; nur ist im Nenner der rechten Seite $x_1(A - r)$ durch $M - x_1 r$ zu ersetzen.

3. Die Rückumwandlung ist eine Lichtreaktion; das Lösungsmittel sensibilisiert nicht. Dann ist zu den Reaktionsgleichungen von I. hinzuzufügen



wo k_2' und k_2'' als sehr groß angenommen werden.

Die jeweiligen Konzentrationen sind

$$\begin{array}{ccccccc} M_1 & & M_1' & & M_2 & & M_2' \\ A - x + y + \zeta & & x - y - z & & z - \xi + \eta & & \xi - \eta - \zeta. \end{array}$$

Die Gl. 1 bleibt bestehen. Ferner ist $\xi = \eta + \zeta$, $\eta/\zeta = k_2'/k_2''$, $\xi = \zeta(1 + k_2'/k_2'')$ und mit $\beta_2 = k_2''/(k_2' + k_2'')$, $\zeta = \beta_2 \xi$, $\eta = (1 - \beta_2)\xi$. Daher sind die Geschwindigkeitsgleichungen $dx/dt = kJx_1(A - \beta x + \beta_2 \xi)$, $d\xi/dt = kJx_2(\beta x - \beta_2 \xi)$.

Setzt man die Konzentration von M_2 , $\beta x - \beta_2 \xi = \omega$, so erhält man $d\omega/dt = kJ [\beta \kappa_1 A - (\beta \kappa_1 + \beta_2 \kappa_2) \omega]$, wo $J = J_0 e^{-(M+L\omega)s}$, $L = \kappa_2 - \kappa_1$. Daraus folgt

$$\frac{kJ_0}{S} t = \int_0^{\omega} \frac{(M + L\omega) d\omega}{[\beta \kappa_1 A - (\beta \kappa_1 + \beta_2 \kappa_2) \omega] [1 - e^{-(M+L\omega)s}]}. \quad (24)$$

Geschlossene Integration ist wieder bei $\kappa_1 = \kappa_2$ sowie bei sehr starker oder schwacher Absorption möglich. Die von M_1 absorbierte Energie läßt sich in geschlossener Form darstellen; das Güteverhältnis ist aber keine einfache Funktion von β und β_2 und hängt von der Zeit ab.

4. Die Rückverwandlung ist eine Lichtreaktion wie bei 3; das Lösungsmittel sensibilisiert die Umwandlung von M_1 (aber nicht die von M_2) wie bei II. Setzt man die Gesamtkonzentration von M_2 $\beta(x+u) - \beta_2 \xi = \rho$, so hat man

$$d\rho/dt = kJ [\beta M - \rho (\beta \kappa_1 + \beta_2 \kappa_2)] \text{ und } J = J_0 e^{-(M+L\rho)s}.$$

Das Ergebnis der Integration unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß ω durch ρ und im ersten Glied des Nenners der rechten Seite $\beta \kappa_1 A$ durch βM zu ersetzen ist.

V. Bemerkungen über das photochemische Zahlenrechnen.

Setzt man Energien in *cal* und Wellenlängen in *mμ* an, so ist die Geschwindigkeitskonstante der dem EINSTEIN'SCHEN Gesetz folgenden Lichtreaktionen

$$k = \frac{1}{N h \nu} = \frac{\lambda}{28.415 \times 10^6}.$$

Diese Größe bezieht sich auf ein Mol; durch ihre Einführung ist das Mol als Masseneinheit festgelegt. Führt man als Lichtintensität die auf 1 cm^2 in der Sekunde auftreffende Lichtenergie ein, so sind dadurch die Flächen- und Zeiteinheit bestimmt. Wird außerdem die Schichtdicke in *cm* gemessen, so ist dadurch der cm^3 als Raumeinheit und daher Mol/cm^3 als Konzentrationseinheit festgelegt. Da die Absorptionskonstanten durch $J = J_0 e^{-\kappa cs}$ eingeführt sind, müssen sie auf die Basis *e*, auf *cm* als Längen- und auf Mol/cm^3 als Konzentrationseinheit bezogen werden. Ist eine Konzentration *C* als Gramme in *a cm³* angegeben, so ist die in die Formeln einzusetzende Konzentration $c = C/ma$, wo *m* das Molgewicht. Ist eine Extinktionskonstante *k* entsprechend der Formel $J = J_0 10^{-ks}$ gegeben, so ist in die Formeln einzusetzen $\kappa = k/\log e$. Die der Formel $J = J_0 10^{-kCs}$ entsprechenden Extinktionskonstanten gelöster Stoffe sind zu ersetzen durch $\kappa = ma k/\log e$. Die Division durch $\log e$ erübrigt sich, wenn die Absorptionskonstante als Faktor im Exponenten steht, da $e^\kappa = 10^k$. Auch sonst fällt der Divisor $\log e$ meistens, aber doch nicht immer heraus. Die Fak-

toren ma heben sich nur teilweise heraus. Will man die C und k direkt verwenden und kennzeichnet man die so definierten Konzentrationen durch einen darüber gesetzten Strich, so geht z. B. Gleichung 7 über in

$$\bar{z} = \frac{\bar{A} K (10^E - 1)}{K \cdot 10^E - \bar{A} S (k_2 - k_1)}, \quad K = 2 \log e - S (k_1 \bar{A} + k_L),$$

$$E = \frac{1}{2 \log e} k ma k_1 J_0 t \beta [2 \log e - S (\bar{A} k_2 + k_L)].$$

Zusammenfassung.

Es werden für eine photochemische Umlagerung mit teilweiser Inaktivierung der angeregten Molekeln *unter Berücksichtigung der Absorption aller vorhandenen Stoffe* bei guter Durchmischung und sehr großer Geschwindigkeit der beteiligten Dunkelreaktionen Formeln für den Umsatz und die absorbierten Lichtenergien abgeleitet (auch für Fälle von sensibilisierender Wirkung des Lösungsmittels, vorgelagerten Gleichgewichten und Rückverwandlung des Produktes). Die Absorption durch das Lösungsmittel und durch das Endprodukt können den Reaktionsablauf **stark** beeinflussen. Das Güteverhältnis hängt in den einfacheren Fällen bei gegebener Temperatur von den Versuchsbedingungen nicht ab und kann auch von der Wellenlänge unabhängig sein.

die
hob
gelt
viel
Rea

als
die
Ver
Mo
mit
1/2
We
suc
wo
pos
hal
Tit
in
lic
an
str
od
Se
wo

Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds II

Von

RUDOLF WEGSCHEIDER

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1932)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹ sagt WEIGERT, daß die von mir² gegen eine Arbeit von WEIGERT und BRODMANN³ erhobenen Einwände als durch seine Arbeit mit PRUCKNER⁴ erledigt gelten können. Das ist durchaus nicht der Fall; es handelt sich vielmehr um zwei grundsätzlich verschiedene Auffassungen des Reaktionsvorganges.

WEIGERT vermeidet es, Güteverhältnisse, die kleiner sind als 1, statistisch durch Stöße zweiter Art zu erklären, und sucht die Ursache im Mechanismus der Lichtabsorption. Aus seinen Versuchen mit BRODMANN schloß er, daß zur Umwandlung einer Molekel *o*-Nitrobenzaldehyd zwei Quanten erforderlich sind, oder mit anderen Worten, daß das photochemische Güteverhältnis $1/2$ ist; die Versuche ergaben Werte zwischen 0.346 und 0.650. Wenn auch das Güteverhältnis durch die unvermeidlichen Versuchsfehler stark beeinflußt wird, gestatten diese Zahlen doch wohl nicht, *mit Sicherheit* auf den Wert $1/2$ zu schließen. WEIGERT postuliert aber, daß das Güteverhältnis einen einfachen Wert haben müsse, und hat demgemäß diese Abhandlung unter dem Titel „Über die Bestätigung des EINSTEINSCHEN Äquivalentgesetzes in einer sehr einfachen photochemischen Reaktion“ veröffentlicht. Zur Erklärung des Güteverhältnisses $1/2$ nehmen W.-B. an, daß es von der Orientierung der Molekel gegen den Lichtstrahl abhängt, ob die Absorption photochemisch wirksam ist oder nicht. Gegen diese Erklärung sind von verschiedenen Seiten (ORNSTEIN, BOWEN, FRANCK und mir) Bedenken erhoben worden, die auch durch W.-P. nicht widerlegt sind. W.-P.

¹ Z. physikal. Chem. B 18, 1932, S. 367.

² Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 68, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 236.

³ Z. physikal. Chem. 120, 1926, S. 24, (abgekürzt W B).

⁴ Ebendort, Bodensteinband 1931, S. 775, (abgekürzt W P).

haben weitere Versuche ausgeführt, welche für das Güteverhältnis ähnlich schwankende Werte ergaben. Sie konnten aber immerhin den Schluß ziehen, daß ein Einfluß der Intensität oder der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sowie der Konzentration des Aldehyds auf die Quantenausbeute nicht erkennbar ist. Als neu kam hinzu, daß bei der Wellenlänge $313\text{ m}\mu$ auch das vom Lösungsmittel absorbierte Licht den Aldehyd ebenso (mit dem Güteverhältnis $1/2$) umwandelt wie das von ihm selbst absorbierte, ferner, daß bei der Wellenlänge $405\text{ m}\mu$ das Güteverhältnis mit abnehmender Aldehydkonzentration stark ansteigt (bis 0.843 bei den Mittelwerten, bis 1.025 bei einem einzelnen Versuch). Die Verfasser halten diese Abweichung von $1/2$ für reell. An der Annahme, daß die Wirksamkeit der Strahlen von der Orientierung der Molekeln abhängt, halten sie fest, wenn sie auch die früher entwickelte besondere Form dieser Annahme „kaum“ aufrechthalten. Zur Erklärung des Ansteigens des Güteverhältnisses über $1/2$ nehmen sie Ungültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes an.

Nebenbei sei bemerkt, daß WEIGERT und PRUCKNER bei $313\text{ m}\mu$, wo das Lösungsmittel Azeton stark absorbiert, unrichtig gerechnet haben. Als dekadischen Extinktionskoeffizienten der Lösung von 1 g Aldehyd in 100 cm^3 fanden sie 44.8 . Nun setzen sie $J = J_0 \cdot 10^{-44.8 C \times 1.1}$, wo C die Konzentration des Aldehyds, 1.1 die Schichtdicke ist. Da aber die Extinktionskonstante des Azetons selbst 22.1 ist, ist anzusetzen $44.8 = k + 22.1$, wo die Extinktionskonstante des Aldehyds $k = 22.7$ ist. Die Extinktionskonstante einer Lösung von der Konzentration C ist also $22.7 C + 22.1$. Für die Schlüsse ist das unwesentlich; es ändert sich nur das eine, daß bei $C = 0.02$ die Absorption vollständig bleibt und das Güteverhältnis von 0.370 auf 0.329 zurückgeht.

Meine Auffassung ist die, daß das Güteverhältnis $1/2$ zwar ungefähr, aber nicht genau nachgewiesen ist und daß die derzeit nicht durch Versuche anderer Art prüfbare Annahme eines Einflusses der Orientierung der Molekeln auf die photochemische Wirkung des Lichtes entbehrlich ist; die Annahme der Inaktivierung eines Teiles der aktivierten Molekeln (durch Stöße zweiter Art) reicht völlig aus. Schon WARBURG⁵ hat dies bei der Umwandlung der Fumarsäure und der Maleinsäure im Licht angenommen; daß er sich über die Natur der angeregten Molekeln eine spezielle Vorstellung gebildet hat, ist unwesentlich. Die Erklärung durch teilweise Inaktivierung umwandlungsfähiger aktivierter Molekeln durch Stöße ist auch durch die Arbeit von W.-P.

⁵ Chem. Centr. 1920, (I) S. 199.

nicht widerlegt. Auch die Annahme der Ungültigkeit des gut beglaubigten BEERSCHEN Gesetzes halte ich für entbehrlich.

Ich hatte in meiner früheren Mitteilung gezeigt, daß der von mir berechnete Teil der Versuche von W.-B. sich durch die Annahme einer teilweisen Inaktivierung und endlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der nachfolgenden Dunkelreaktionen genauer darstellen läßt als durch das Güteverhältnis 1/2 und darauf hingewiesen, daß sich so der Unterschied zwischen dem Verhalten in Lösung (Güteverhältnis ungefähr 1/2) und im festen Zustand (Güteverhältnis 1 nach BOWEN, HARTLEY, SCOTT und WATTS) begreifen läßt.

Die Benützung der damals von mir verwendeten Formel bedarf einer Rechtfertigung. Sie ist für den Fall abgeleitet, daß nur der Ausgangsstoff absorbiert. Bei 366 $m\mu$ absorbiert aber auch die gebildete Säure stark. Trotzdem ist die Formel als Näherung brauchbar, da der Umsatz im Mittel nur 7% (im höchsten Fall 19%) war. Während des Versuches ist im Mittel nur eine halb so große Menge von Nitrosobenzoessäure da.

Meine Berechnung kann geradezu als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß ein Quant eine Molekel aktiviert. Ich habe damals aus den Versuchen die Geschwindigkeitskonstante $k/s = 0.00695$ errechnet, wo $s = 1$. Dieser Wert stimmt fast völlig mit dem theoretischen überein. Um dies zu sehen, muß man den theoretischen Wert $366/28.415 \times 10^6$ ($m\mu$, cal, sec, Mol./ cm^3) auf die WEIGERTSCHEN Einheiten umrechnen. Das erfordert wegen der Konzentrationseinheit Multiplikation mit 15100 (151 Molgewicht des Nitrobenzaldehyds), ferner wegen der Zeiteinheit Stunde mit 3600 und wegen der Energieeinheit 10^{-5} cal. mit 10^{-5} . Das gibt 0.00700.

Die von mir verwendeten Formeln waren nur für den Fall starker Absorption in einfacher Weise verwendbar. Eine umfassendere Prüfung erfordert die Berücksichtigung der Absorption des Produktes und des Lösungsmittels. Hiefür geeignete Formeln leite ich in der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Abhandlung „Weitere Beiträge zur photochemischen Kinetik“ ab. Dabei wird angenommen, daß die Dunkelreaktionen sehr rasch verlaufen. Die im folgenden angegebenen Formelnummern beziehen sich auf diese Abhandlung. Die diesen Formeln zugrunde liegende Voraussetzung guter Durchmischung ist für die WEIGERTSCHEN Versuche als zutreffend erwiesen⁶.

Die Formeln fordern, daß das richtig berechnete Güteverhältnis gleich ist dem in das Endprodukt verwandelten Bruchteil der aktivierten Molekeln. Dieser Bruchteil hängt von der Lichtstärke und der Konzentration nicht ab und kann auch von

⁶ WEIGERT und KUMMERER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1212.

der Wellenlänge unabhängig sein, entsprechend dem Befund von W.-P. Um zu prüfen, ob diese Formeln nicht bloß zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Darstellung der Versuche ausreichen, habe ich zehn Versuche von W.-B. berechnet (Nr. I—X der nachfolgenden Tabelle).

Versuche von W.-P. konnten nicht berechnet werden, da die Abhandlung nur abgeleitete Zahlen enthält und mir die Dissertation PRUCKNER nicht zugänglich ist. Als Geschwindigkeitskonstante der Lichtreaktion k wurde der theoretische Wert $1/Nh\nu$ verwendet. Die Extinktionskoeffizienten des Nitrobenzaldehyds k_1 und der Nitrosobenzoesäure k_2 wurden den Arbeiten von W.-B. und W.-P. entnommen. Die Werte sind:

λ m μ ..	366	405	436
k_1	12.20	0.951	0.0153
k_2	13.7	0.62	0.130
$1/k$ (cal)	77636	70159	65171

Die Absorption des Azetons wurde vernachlässigt, was auch WEIGERT tat. Eine Ausnahme macht nur die später zu besprechende Nr. XI. Anschließend an das von WEIGERT angenommene Güteverhältnis $1/2$ wurde angenommen, daß die Hälfte der aktivierten Molekeln sich in das Endprodukt verwandelt. Dann muß das richtig berechnete Güteverhältnis denselben Wert haben. Es soll hiedurch nicht gesagt werden, daß für diese Konstante (die einzige, welche den Versuchen angepaßt werden kann!) nicht auch eine etwas andere Zahl verwendet werden könnte. Die berechneten Ausbeuten sind überwiegend kleiner als die gefundenen; das würde eine Erhöhung dieser Zahl rechtfertigen. Zu derselben Vermutung führt meine frühere Berechnung unter Annahme endlicher Geschwindigkeit der Dunkelreaktionen, welche ein Ansteigen des Güteverhältnisses mit der Zeit bis zu einem Grenzwert von ungefähr 0.6 ergeben hat.

Um klarzustellen, welche Versuchsfehler WEIGERT selbst als möglich betrachtet, wurden die Umsätze Cs' berechnet, welche auftreten müßten, damit das in WEIGERTSCHER Art gerechnete Güteverhältnis genau $1/2$ wird. WEIGERT berechnet das absorbierte Licht so, als wenn nur der Aldehyd absorbieren und seine Konzentration unverändert bleiben würde; das ist nur bei kleinem Umsatz näherungsweise zulässig. Er setzt also als absorbiertes Licht $J_0(1 - 10^{-k_1CS})$, wo k_1 die Extinktionskonstante der Lösung von 1 g Aldehyd in 100 cm³, C Anfangskonzentration des Aldehyds, ebenso wie alle anderen hier angeführten Konzentrationen in dieser Einheit, S Schichtdicke, J_0 auf den cm² in 1" auftreffende Lichtenergie. Sein Güteverhältnis ist also $\gamma = SCsNh\nu/15100J_0t(1 - 10^{-k_1CS})$, wo t Zeit in Sekunden. Durch Ausrechnen von Cs aus dieser Formel unter Einsetzung von $\gamma = 1/2$ entstanden die Cs' der Tabelle. Die absorbierten Energien wurden nach Gl. 8—10, bei Nr. XI nach Gl. 18, 20, 22 berechnet.

Die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung der beobachteten und der aus meinen Formeln berechneten Cs (Konzentration des Endproduktes) den Fehlergrenzen der Versuche entspricht. Das gilt auch für Nr. III, da WEIGERT bei Nr. V einen

ebenso großen Fehler als zulässig ansieht. Die Abweichungen können z. T. auch auf der Unsicherheit der Extinktionskonstanten beruhen (vgl. die Zusammenstellung bei W.-P., S. 778).

Unter γ sind Güteverhältnisse angeführt, die sich aus den von mir berechneten, also genau dem Güteverhältnis $1/2$ entsprechenden C_s ergeben, wenn man das Güteverhältnis in der WEIGERTSCHEN Art rechnet. Man sieht, daß diese Rechenweise bei größerem Umsatz (z. B. Nr. V) zu großen Fehlern führt. Für eine genaue Ermittlung des wahren Wertes des Güteverhältnisses ist also eine sichere Kenntnis der Extinktionskonstanten und Vermeidung von Vernachlässigungen bei der Rechnung nötig.

Anschließend sind zwei weitere Berechnungen (Nr. XI u. XII) angeführt, welche sich auf das von W.-P. beobachtete Ansteigen des Güteverhältnisses bei $\gamma = 405$ und kleinen Konzentrationen beziehen. Das BEERSCHE Gesetz wäre erst zu bezweifeln, wenn andere Erklärungsmöglichkeiten für das Ansteigen mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Man kann an eine einseitige Wirkung von Versuchsfehlern denken. Auch wäre vielleicht zu untersuchen, ob nicht der Umstand eine Rolle spielt, daß gerade bei diesen Versuchen das Licht stärker inhomogen war⁷. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit, die eben durch die Berechnungen XI u. XII veranschaulicht werden soll, ist die, daß bei kleiner Konzentration selbst eine schwache Absorption des Lösungsmittels nicht vernachlässigt werden darf. Azeton ist in dicken Schichten gelb. Es wird daher bei $\gamma = 405$ nicht völlig durchlässig sein. Ich habe versuchsweise bei Nr. XI seinen dekadischen Extinktionskoeffizienten zu 0.005 gesetzt, was bei der Schichtdicke 1 cm einer Absorption von 1% entspricht. Dann sind die Koeffizienten des Aldehyds und der Säure auf 0.946 und 0.615 abzuändern. Die Absorption des Azetons ist als *photochemisch wirksam* angenommen. Daneben ist in Nr. XII die Rechnung für den Fall geführt, daß Azeton nicht absorbiert. Man sieht, daß die Absorption des Azetons ein Ansteigen des nach WEIGERT berechneten Güteverhältnisses bewirken kann.

Noch nicht erklärte Zeichen der Tabelle. W.-B. Versuchsnummer bei WEIGERT und BRODMANN. Gl. Nummer der Formeln, nach denen gerechnet wurde. t Versuchsdauer. $J_0 t$ gesamte eingestrahle Lichtenergie (cal. für 1 cm²). E gesamte absorbierte Energie. % dasselbe in % der eingestrahnten, $E_1 + E_L$ photochemisch wirksame Energie, E_2 vom Reaktionsprodukt absorbierte Energie, E_L ist nur bei Nr. XI um Null verschieden. Schichtdicke immer 1 cm.

⁷ Vgl. R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 295.

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
λ m μ	366	366	366	366	366	405
W.-B.	IV b	IX a	II b	VIII b	X b	I a
Gl.	5	5	5	5	3	5
t	1 ^h	2 ^h	3 ^h 40'	4 ^h 25'	5 ^h 30'	6 ^h 15'
C	0.5	0.4	0.2	0.1	0.05	2.0
$10^3 C_s$ ber.	9.42	16.15	30.89	30.92	26.12	42.6
$10^3 C_s$ gef.	9.70	19.93	38.1	35.3	31.25	46.7
$10^3 C_s'$	9.52	16.52	33.77	35.46	37.78	46.86
$10^3 J_0 t$	97.92	169.92	348.48	387.96	514.8	441.0
$10^3 E$	97.92	169.92	348.44	387.96	393.8	398.9
%	100	100	100	100	76.5	90.45
$10^3 (E_1 + E_L)$	96.88	166.05	317.69	317.88	268.6	396.1
$10^3 E_2$	1.04	3.87	30.75	70.08	125.2	2.8
γ	0.495	0.489	0.457	0.436	0.346	0.455

Nr.	VII	VIII	IX	X	XI	XII
λ m μ	405	436	436	436	405	405
W.-B.	V a	V a	III a	V c	—	—
Gl.	3	3	7	7	17	7
t	6 ^h	27 ^h	17 ^h 30'	27 ^h	1 ^h	1 ^h
C	0.5	8.0	1.0	1.0	0.02	0.02
$10^3 C_s$ ber.	35.38	21.51	2.069	3.03	0.411	0.329
$10^3 C_s$ gef.	35.65	20.61	2.73	2.69	—	—
$10^3 C_s'$	36.50	21.57	2.07	3.04	—	—
$10^3 J_0 t$	509.76	758.16	516.6	758.2	72.0	72.0
$10^3 E$	336.76	187.9	18.12	26.54	3.853	3.076
%	66.1	24.8	3.5	3.5	5.35	4.27
$10^3 (E_1 + E_L)$	328.80	185.7	17.86	26.19	3.832	3.059
$10^3 E_2$	7.96	2.2	0.26	0.34	0.021	0.017
γ	0.485	0.499	0.499	0.498	0.622	0.496

Das Schlußergebnis ist, daß wahrscheinlich alle von WEIGERT beobachteten Erscheinungen durch die Annahme einer teilweisen Inaktivierung der aktivierten Molekeln erklärt werden können.

Über eine neue Synthese von α -Alkyladipinsäuren

Von

ADOLF FRANKE, ALFRED KROUPA und SOLON HADZIDIMITRIU

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1932)

In einer früheren Arbeit¹ haben wir über die Überführung von Oxyden in Dikarbonsäuren berichtet. Oxidodekan und Oxidododekan wurden zu Dibromiden aufgespalten. Aus diesen erhielten wir über die Dinitrile zwei Dikarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_4$ und $C_{14}H_{26}O_4$. Wir haben schon damals auf Beobachtungen hingewiesen, die dafür sprechen, daß Isomerengemische vorlagen, aus denen in beiden Fällen schließlich der Hauptbestandteil in reinem Zustand isoliert wurde.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Dikarbonsäuren mindestens zur Hauptmenge aus 1,5-Oxyd bestand, haben wir die erhaltenen Säuren als α -Alkylpimelinsäuren bezeichnet. *Diese Angaben sind richtigzustellen.* Die von uns aus Oxyden erhaltenen kristallisierten Säuren sind Alkyladipinsäuren; die aus Oxidodekan erhaltene Säure $C_{12}H_{22}O_4$ ist identisch mit α -*n*-Hexyladipinsäure, wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Säure, ihres Amids und Halbamids bewiesen wurde. Die Säure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften beträchtlich von der α -Amylpimelinsäure, deren Amid und Halbamid größere Löslichkeit und tiefere Schmelzpunkte aufweisen. Wegen der Möglichkeit des Auftretens von 1,6-Oxyd mußte auch α -Butylkorksäure in Betracht gezogen werden. Diese Säure zeigt mit der aus Oxyd gewonnenen große Ähnlichkeit. Der Mischschmelzpunkt aber gibt starke Depression.

In ganz analoger Weise konnte für die aus Oxidododekan gewonnene Dikarbonsäure $C_{14}H_{26}O_4$ die Konstitution einer α -*n*-Oktyladipinsäure sichergestellt werden, wobei der Vergleich wieder mit der Säure, dem Amid und dem Halbamid vorgenommen wurde.

¹ FRANKE und KROUPA, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 347, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 583.

Alle zum Vergleich erforderlichen Säuren waren bisher unbekannt. Wir wollen über Synthese und Eigenschaften der Alkylpimelinsäuren und Alkylkorksäuren in gesonderten Arbeiten berichten.

Von α -Alkyladipinsäuren waren bisher bekannt die Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropyladipinsäure, die auf sehr verschiedenen Wegen erhalten wurden.

Zur präparativen Darstellung solcher Säuren kamen bisher wohl nur zwei Wege in Betracht. Der eine bestand in der Einwirkung von γ -Chlorbuttersäureester auf Natriumalkylmalonester, Verseifung des Trikarbonsäureesters und CO_2 -Abspaltung². MONTEMARTINI behauptet, daß dabei neben Alkyladipinsäuren auch Isomere entstehen. MELLOR, der nach diesem Verfahren die Methyl-, Äthyl- und Propyladipinsäure darstellte, erwähnt nichts von einer Isomerenbildung. Eine Abänderung dieser Synthese nahm MONTEMARTINI vor, indem er auf Natriummalonester γ -Chlorbuttersäureester einwirken ließ und den erhaltenen Trikarbonsäureester alkylierte.

Der zweite Weg besteht in der Alkylierung von Zyklopentan-2-on-1-karbonsäureester und darauffolgender Aufspaltung durch Natriumalkoholat³. Schon bei der Darstellung der Isopropyladipinsäure nach diesem Verfahren macht die Aufspaltung des zyklischen Esters Schwierigkeiten, die mit wachsender Größe des Alkylrestes noch erheblich zunehmen dürften.

Beide Synthesen haben den Nachteil, daß das Ausgangsmaterial (γ -Chlorbuttersäureester bzw. Zyklopentan-2-on-1-karbonsäureester) nicht leicht zugänglich ist.

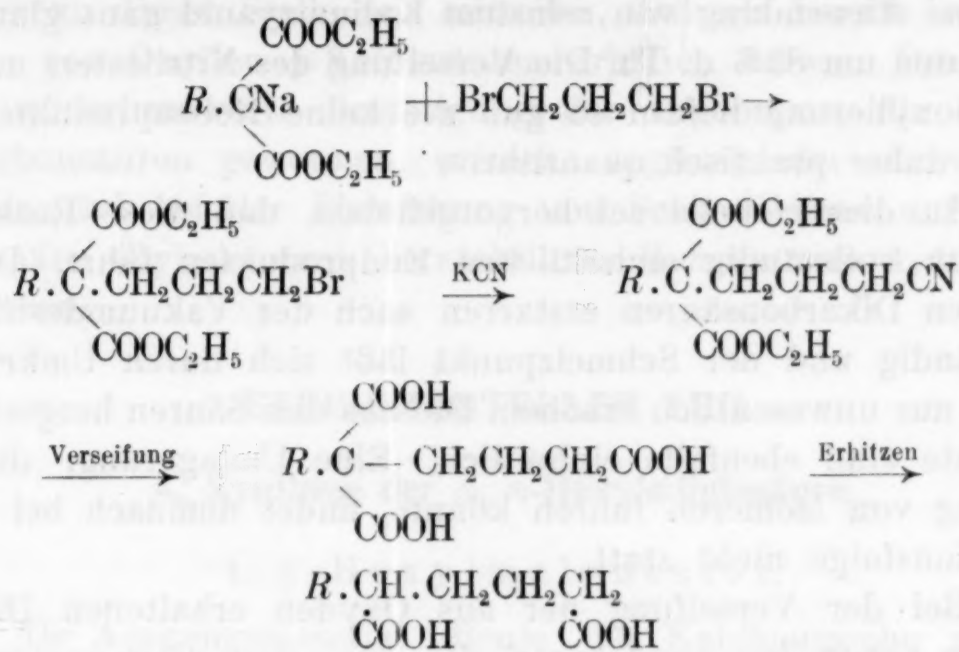
Eine Besprechung der anderen Wege, auf denen bisher α -Alkyladipinsäuren erhalten wurden, würde zu weit führen. Wegen ihrer Kompliziertheit kommen sie für die Darstellung kaum in Betracht.

Wir haben zur Darstellung der α -Hexyladipinsäure bzw. der α -Oktyladipinsäure einen Weg gewählt, der sich wegen des glatten Verlaufes der Synthese und wegen der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials auch sehr gut zur Darstellung niederer α -Alkyladipinsäuren eignet. Diese Synthese ist einer

² MONTEMARTINI, G 26/II, 1896, S. 264; MELLOR, Soc. 79, 1901, S. 130.

³ BOUVEAULT, Bull. soc. chim. 21, 3, 1899, S. 1019; BOUVEAULT-LOCQUIN, Compt. rend. 146, 1908, S. 82, 138, bzw. Bull. soc. chim. 3, 4, 1908, S. 436, 446, 450.

Synthese nachgebildet, die der eine von uns für die Darstellung der bisher unbekannten α -Alkylkorksäuren ausgearbeitet hat. Ihr Verlauf wird durch folgende Formelbilder wiedergegeben:



Bei der ersten Stufe, der Darstellung des Alkylbrompropylmalonesters, erhielten wir Ausbeuten um 50% d. Th., wenn wir die Umsetzung mit dem doppelten Überschuß an Trimethylenbromid in absolutem Benzol durchführten, entsprechend einer Angabe von DOX und YODER⁴, die den Äthyl- γ -brompropylmalonester und den *i*-Amyl- γ -brompropylmalonester darstellten.

Als Nebenprodukt erhält man den Tetrakarbonsäureester, der durch die Umsetzung beider Bromatome des Trimethylenbromids entsteht. Die Abtrennung vom Hauptprodukt durch fraktionierte Destillation bereitet infolge der großen Siedepunktsdifferenz keinerlei Schwierigkeiten. Halogenwasserstoffabspaltung findet — wenn überhaupt — nur in untergeordnetem Maße statt.

Arbeitet man in Äthylalkohol, so sind die Ausbeuten weit schlechter, da aus dem Trimethylenbromid zum Teil Bromwasserstoff abgespalten wird. Man erhält neben dem gebromten Ester viel ungesättigtes Produkt (jedenfalls Allylderivat), auch läßt sich nur ein Teil des wertvollen Trimethylenbromids zurückgewinnen. Auch darauf haben DOX und YODER hingewiesen.

Wir haben die Synthese auch in butylalkoholischer Lösung versucht, doch sind die Ausbeuten geringer als beim Arbeiten in Benzol. Neben der Halogenwasserstoffabspaltung tritt dabei eine zweite Komplikation auf. Infolge Umesterung, die ja an sich für

⁴ DOX und YODER, Am. Soc. 45, 1923, S. 1758.

die Synthese belanglos ist, erhält man keine konstant siedenden Produkte, wodurch das Ausfraktionieren sehr erschwert ist.

Die Umsetzung des gebromten Esters zum Nitrilester verläuft bei Anwendung von reinstem Kaliumzyanid ganz glatt, mit Ausbeuten um 85% d. Th. Die Verseifung des Nitrilesters und die Dikarboxylierung liefern so gut wie keine Nebenprodukte, verlaufen daher praktisch quantitativ.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß diese Reaktionsfolge zu vollständig einheitlichen Endprodukten führt. Die erhaltenen Dikarbonsäuren erstarren nach der Vakuumdestillation vollständig und der Schmelzpunkt läßt sich durch Umkristallisieren nur unwesentlich erhöhen. Die aus den Säuren hergestellten Derivate sind ebenfalls einheitlich. Eine Umlagerung, die zur Bildung von Isomeren führen könnte, findet demnach bei dieser Reaktionsfolge nicht statt.

Bei der Verseifung der aus Oxyden erhaltenen Dinitrile wurden neben den Amidsäuren, die, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Halbamide der entsprechenden Alkyladipinsäuren darstellen, Öle erhalten. Diese hätten nach den analytischen Daten ziemlich reine Dikarbonsäuren sein sollen, doch gelang es nicht oder nur sehr unvollständig, sie zur Kristallisation zu bringen. Die Untersuchung der nunmehr synthetisch gewonnenen Alkyladipinsäuren hat gezeigt, daß damals tatsächlich Isomergemische vorlagen. Die synthetisch gewonnenen Säuren kristallisierten leicht, selbst in unreinem Zustand. Die aus ihnen gewonnenen Amide zeigten schon nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt. Die Amide der öligen, aus Oxyden gewonnenen Säuren mußten dagegen wiederholt umkristallisiert werden, bis dieser Punkt erreicht war. In einem Falle konnten sogar Fraktionen von verschiedener Löslichkeit und verschiedenem Schmelzpunkt erhalten werden, die gleiche Analysenwerte gaben. Die daraus gewonnenen Amidsäuren zeigten gleiches Verhalten.

Der Vergleich der synthetisch gewonnenen Alkyladipinsäuren und Alkylpimelinsäuren hat ferner gezeigt, daß sich derartige Isomere in ihren Eigenschaften ziemlich stark unterscheiden. Es besteht die begründete Hoffnung, daß sich die aus Oxyden gewonnenen Dikarbonsäuregemische so weit in ihre Komponenten zerlegen lassen, daß sich daraus nicht nur die qualitative, sondern (wenn auch nur ungenau) die quantitative Zusammensetzung der Oxyde wird angeben lassen. Wir beabsich-

tigen, die Folgerungen, die sich aus diesen Ergebnissen für die Konstitution der Oxyde ergeben, zusammen mit anderem Tatsachenmaterial in einer gesonderten Arbeit zu erörtern. Wir wollen an dieser Stelle nur mitteilen, daß wir bereits aus einer Reihe von Oxyden γ -Ketonsäuren erhalten haben. Darin liegt eine wünschenswerte Bestätigung der Ergebnisse, die bei den Dikarbonsäuren gewonnen wurden, zugleich der einwandfreie Beweis, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole auch beträchtliche Mengen von 1,4-Oxyden entstehen.

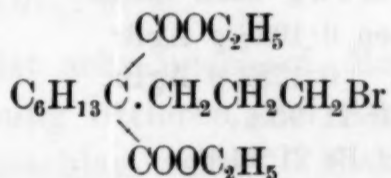
EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Synthese der α -, n -Hexyladipinsäure.

1. n -Hexylmalonester.

Als Ausgangsmaterial diente der Kahlbaumsche normale Hexylalkohol. Nach der Reinigung durch wiederholte fraktionierte Destillation zeigte das Präparat den Siedepunkt $157-158^\circ$. Den Alkohol führten wir durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff bei $120-130^\circ$ in Hexylbromid⁵ über. Sp. $154.6-157.2$, Ausbeute 85% d. Th. Nach den Angaben von Dox⁶ erhielten wir daraus den n -Hexylmalonester, Sp._{9 mm} $133-134^\circ$, in einer Ausbeute von 71% d. Th.

2. n -Dekan-1-brom-4,4-dikarbonsäurediäthylester⁷.



Wie schon früher erwähnt wurde, arbeitet man bei dieser Synthese am besten in Benzollösung. Die günstigsten Ergebnisse erzielten wir nach folgender Vorschrift: 2.4 g Natrium werden unter Xylol fein zerteilt. Das Xylol wird abgegossen, das Natrium mit etwas trockenem Benzol abgespült und mit zirka 20 cm³ Benzol überschichtet. Nun werden 24.5 g Hexylmalonester zuge-

⁵ Vgl. dazu: LIEBEN-JANECEK, Liebigs Ann. 187, 1877, S. 137. Dox, Am. Soc. 46, 1924, S. 1707.

⁶ Dox, Am. Soc. 46, 1924, S. 1708.

⁷ Vgl. DOX und YODER, Am. Soc. 45, 1923, S. 1758.

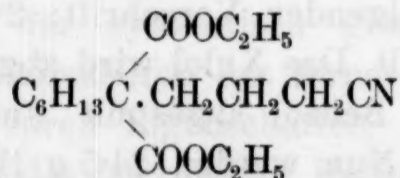
fügt, zugleich kühlt man, um zu verhindern, daß das Natrium durch die Reaktionswärme zusammenschmilzt. Wenn die anfangs lebhaft entwickelte Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man mäßig, doch ist langes Kochen zu vermeiden. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, dekantiert man von geringen Natriumresten, spült mit etwas Benzol ab und trägt die klare, etwas gelbliche Lösung portionenweise in 40·5 g Trimethylenbromid ein, wobei man nach jedem Zusatz wartet, bis die ziemlich heftige Reaktion nachgelassen hat. Tritt diese nicht von selbst ein, so wird sie durch leichtes Erwärmen eingeleitet.

Sobald alles eingetragen ist, wird im Ölbad gekocht, bis das Reaktionsprodukt gegen Phenolphthalein neutral reagiert (zirka 1 Stunde). Neutrale Reaktion gegen Lackmus erreicht man auch nach tagelangem Kochen nicht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nun in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers und Benzols destilliert man das überschüssige Trimethylbromid im Vakuum ab. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man fängt zunächst innerhalb sehr weiter Grenzen auf und steigert die Temperatur des Heizbades bis 220°, um die letzten Anteile des gebromten Esters überzutreiben. Im Kolben bleibt ein gelbliches viskoses Öl zurück. Es enthält den als Nebenprodukt entstehenden, sehr schwer flüchtigen Tetrakarbonsäureester. Das Destillat wird nun im Hochvakuum ausfraktioniert. Man erhält so 16·8 g des gebromten Esters als farblose Flüssigkeit vom Sp. 142—145° bei zirka 0·3 mm^s, Ausbeute 46% d. Th.

Halogenbestimmung nach LIEBIG:

- I. 0·3825 g Substanz gaben 0·1988 g AgBr
 II. 0·3425 g „ „ 0·1782 g AgBr.
 Gef.: I. 22·12, II. Br 21·95%.
 Ber. für C₁₆H₂₉O₄Br: Br 21·91%.

3. *n*-D e k a n - 1 - z y a n - 4, 4 - d i k a r b o n s ä u r e d i ä t h y l - e s t e r.



14·7 g des gebromten Esters wurden in eine Lösung von 15 g Kaliumcyanid (p. a. Merck) in 15 cm³ Wasser + 35 cm³ Alko-

^s Diese und die folgenden Angaben des Druckes bei Hochvakuumdestillationen sind ziemlich ungenau.

hol eingetragen und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Nitrilester wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 10.8 g, entsprechend 86% d. Th. Der Nitrilester ist eine farblose, geruchlose, etwas viskose Flüssigkeit vom Sp. 152—153° bei zirka 0.2 mm.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

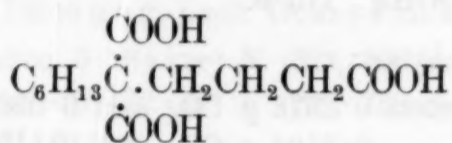
I. 7.246 mg Substanz gaben 0.275 cm³ N (18°, 747 mm)

II. 4.764 mg „ „ 0.178 cm³ N (17°, 750 mm).

Gef.: I. N 4.38, II. 4.34%.

Ber. für C₁₇H₂₉O₄N: N 4.50%.

4. *n*-Dekan-1, 4, 4-trikarbonsäure.



9 g Nitrilester wurden durch zehnstündiges Kochen mit einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 22 cm³ Wasser und 22 cm³ Alkohol verseift. Nach Abdampfen des Alkohols wurde die fast farblose Lösung filtriert und angesäuert. Die Trikarbonsäure schied sich kristallisiert aus. Ausbeute über 95% d. Th. Schmp. 161° unter Zersetzung (Berl Bloc).

Äquivalentgewichtsbestimmung:

I. 0.2963 g Substanz verbrauchten 32.07 cm³ n/10-Lauge

II. 0.3286 g „ „ 35.58 cm³ n/10- „ .

Äquivalentgewicht gef.: I. 92.4, II. 92.4.

Ber. für C₁₀H₁₉(COOH)₃: 91.4.

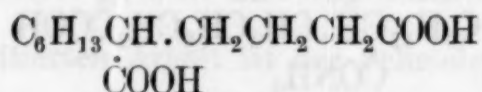
Der Umschlag ist sehr unscharf. Man muß in Eiskühlung auf deutliche Rotfärbung titrieren. Bei Anwendung von Thymolphthalein ist der Umschlag scharf. Eiskühlung ist in diesem Falle nicht erforderlich.

0.3265 g Substanz verbrauchten 35.38 cm³ n/10-Lauge.

Äquivalentgewicht gef.: 92.3.

Ber. für C₁₀H₁₉(COOH)₃ 91.4.

5. α -*n*-Hexyladipinsäure.



n-Dekan-1, 4, 4-trikarbonsäure wurde bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung auf 190° C erhitzt und die entstandene Dikarbonsäure im Hochvakuum destilliert. Die Säure ging konstant

bei 175° C (Druck zirka 0.2 mm) über. Unmittelbar nach der Destillation begann das erhaltene farblose hochviskose Öl zu kristallisieren und erstarrte zu einer weißen, sehr harten Kristallmasse. Schmp. 64°. Die Säure wurde in sehr wenig Äther gelöst, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Die Säure schied sich allmählich in prismatischen Kristallen aus und zeigte nunmehr den Schmelzpunkt 65.4° korr., der sich auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht mehr änderte.

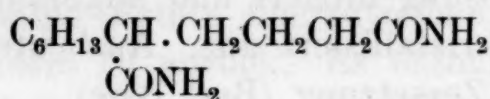
Äquivalentgewichtsbestimmung:

- I. 0.5830 g Säure verbrauchten 50.75 cm³ n/10-Lauge
 II. 0.4725 g „ „ 40.90 cm³ n/10- „ „
 Äquivalentgewicht gef.: I. 114.9, II. 115.5.
 Ber. für C₁₀H₂₀(COOH)₂: 115.9.

Elementaranalyse:

- I. 0.1126 g Substanz gaben 0.2578 g CO₂ und 0.0964 g H₂O
 II. 0.1364 g „ „ 0.3124 g CO₂ und 0.1170 g H₂O.
 Gef.: I. C 62.44, H 9.58; II. C 62.46, H 9.60%.
 Ber. für C₁₂H₂₂O₄: C 62.56, H 9.64%.

Amid der α-Hexyladipinsäure.

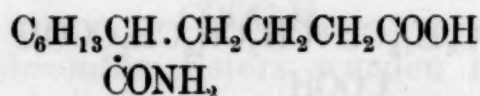


Die Säure wurde nach der von H. MEYER⁹ angegebenen Methode in das Amid übergeführt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus viel Wasser, worin das Amid in der Kälte fast unlöslich ist, lag der Schmelzpunkt bei 187.5—188°. Nochmaliges Umkristallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Aus 2.8 g Säure konnten 2.3 g reines Amid erhalten werden, entsprechend 83% d. Th.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 4.204 mg Substanz gaben 0.457 cm³ N (22°, 738 mm)
 II. 3.500 mg „ „ 0.386 cm³ N (21°, 740 mm).
 Gef.: I. N 12.22, II. 12.46%.
 Ber. für C₁₃H₂₄O₂N₂: N 12.23%.

Halbamid der α-Hexyladipinsäure.



3.3 g Amid wurden mit einer Lösung von 3 g Kalium-

⁹ Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 417, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 110, 1901, S. 417.

hydroxyd in 10 cm³ Wasser und 10 cm³ Alkohol zirka andert-
halb Stunden lang gekocht. Der Endpunkt ist daran zu erkennen,
daß eine Probe des Reaktionsgemisches beim Verdünnen mit
Wasser fast kein Amid abscheidet. Nun wurde der Alkohol im
Vakuum abdestilliert. Es schied etwas unverändertes Amid ab,
das abfiltriert wurde. Das klare Filtrat wurde angesäuert und
die ausgefällte Amidsäure aus Alkohol und Wasser umkristalli-
siert. Ausbeute 2·3 g entsprechend 70% d. Th. Schmp. 149·5°.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

I. 0·09575 g Substanz verbrauchten 8·35 cm³ n/20-Lauge

II. 0·06435 g „ „ 5·63 cm³ n/20- „ .

Äquivalentgewicht gef.: I. 229·4, II. 228·5.

Ber. für (C₁₁H₂₃ON).COOH: 229·2.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

I. 3·273 mg Substanz gaben 0·184 cm³ N (22°, 738 mm)

II. 3·124 mg „ „ 0·172 cm³ N (22°, 738 mm).

Gef.: I. N 6·32%, II. 6·19%.

Ber. für C₁₂H₂₃O₃N: N 6·11%.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die α -*n*-Hexyladipin-
säure identisch mit der aus Oxidodekan erhaltenen Dikarbon-
säure (von uns seinerzeit zu Unrecht als Amylpimelinsäure be-
zeichnet). Über Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte gibt fol-
gende Zusammenstellung Auskunft.

Hexyladipinsäure	Säure aus Oxi-	Mischschmelzpunkt
65·4°	dodekan 65·6 ¹⁰	65·4°
Amid 188	Amid 186	186·5
Halbamid 149·5	Halbamid 149·5	149·5

B. Synthese der α -*n*-Oktyladipinsäure.

1. *n*-Oktylmalonester.

n-Oktylalkohol¹¹, Sp. 193·5—195°, wurde nach den Angaben
von KAMM und MARVEL¹² in Oktylbromid übergeführt. Ausbeute
91% d. Th. Sp._{10 mm} 74·5—77·5. Zur Darstellung des Oktylmalon-
esters, über den wir in der Literatur keine Angaben finden
konnten, verfahren wir, wie folgt. 2·9 g Natrium wurden in
47 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Zur abgekühlten Lösung wurden

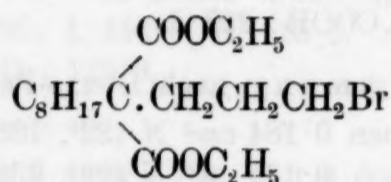
¹⁰ In der früher zitierten Arbeit ist der Schmelzpunkt irrtümlich mit 68° angegeben.

¹¹ Wir benützten auch in diesem Falle das Kahlbaumsche Präparat und reinigten es durch Destillation.

¹² Am. Soc. 42, 1920, S. 309.

37 g Malonester¹³ allmählich zugesetzt. Nun wurde am Wasserbad erhitzt und zur klaren Lösung 22.4 g Oktylbromid langsam zutropfen gelassen. Nach siebenstündigem Kochen am Wasserbad wurde abgekühlt, in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Der überschüssige Malonester läßt sich wegen der großen Siedepunktsdifferenz leicht vom Oktylmalonester trennen. Wir erhielten 27 g Oktylmalonester, Sp._{9 mm} 156°. Die Ausbeute betrug über 85% d. Th.

2. *n*-Dodekan-1-Brom-4,4-dikarbonsäure-diäthylester.



Die Darstellung des gebrannten Esters erfolgte ganz analog der Darstellung des Dekan-1-Brom-4,4-Dikarbonsäureesters. Nur wandten wir in diesem Falle einen größeren Überschuß an Trimethylenbromid an, nämlich 45 g auf 26.3 g Oktylmalonester. Wir erhielten 19.9 g Dodekan-1-Brom-4,4-Dikarbonsäureester als farbloses Öl, Sp. 152—157° bei zirka 0.2 mm Druck. Diese Ausbeute entspricht 52% d. Th.

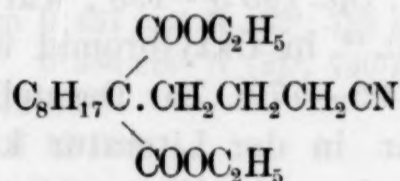
Die Halogenbestimmung nach LIEBIG wurde mit einem innerhalb eines Grades siedenden Ester ausgeführt.

0.2918 g Substanz gaben 0.1401 g AgBr.

Gef.: 20.43% Br.

Ber. für C₁₈H₃₃O₄Br: 20.33% Br.

3. *n*-Dodekan-1-Zyan-4,4-dikarbonsäure-diäthylester.



wurde nach derselben Methode dargestellt wie der *n*-Dekan-1-Zyan-4,4-dikarbonsäureester. Vgl. S. 70—6.

Aus 18.5 g des gebrannten Esters erhielten wir 13.7 g Nitril-

¹³ Auf die Verbesserung der Ausbeute, die sich durch Anwendung eines Überschusses von Malonester bei solchen Synthesen erzielen läßt, hat schon LEUCHS, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1507, hingewiesen.

ester als farbloses viskoses Öl, Sp. 165—168° bei zirka 0.2 mm.
Ausbeute 86% d. Th.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

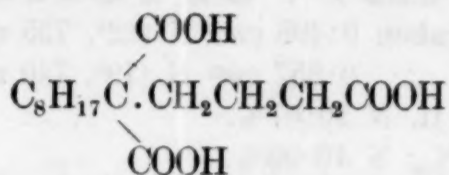
I. 6.713 mg Substanz gaben 0.235 cm³ N (17°, 750 mm)

II. 5.917 mg „ „ 0.208 cm³ N (18°, 750 mm).

Gef.: I. N 4.07, II. 4.07%.

Ber. für C₁₉H₃₃O₄N: N 4.13%.

n-Dodekan-1,4,4-trikarbonsäure.



erhielten wir aus dem Nitrilester durch Verseifen mit wässrig alkoholischer Kalilauge. Vgl. S. 70—7.

Die Ausbeute betrug 94% d. Th. Die Säure zeigte den Schmp. 160° unter Zersetzung (Berl Bloc).

Äquivalentgewichtsbestimmung:

I. 0.3408 g Säure verbrauchten 33.66 cm³ n/10-Natronlauge

II. 0.3123 g „ „ 30.77 cm³ n/10- „

Äquivalentgewicht gef.: I. 101.3, II. 101.5.

Ber. für C₁₂H₂₃(COOH)₃: 100.7.

Es wurde mit Phenolphthalein unter Eiskühlung gearbeitet. Auch bei dieser Trikarbonsäure war der Umschlag sehr unscharf.

α -*n*-Oktyladipinsäure

wurde aus der *n*-Dodekan-1,4,4-trikarbonsäure durch Erhitzen auf 190° dargestellt. Nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung wurde im Hochvakuum destilliert.

Sp. 191° bei zirka 0.5 mm Druck. Die Säure kristallisierte schon während der Destillation und zeigte den Schmp. 74.5°. Durch Umkristallisieren aus Äther, Petroläther änderte sich der Schmelzpunkt nur mehr wenig: Schmp. 75°.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

I. 0.448 g Säure verbrauchten 34.62 cm³ n/10-Lauge

II. 0.4687 g „ „ 36.24 cm³ n/10- „

Äquivalentgewicht gef.: I. 129.4, II. 129.3.

Ber. für C₁₂H₂₄(COOH)₂: 129.1.

Elementaranalyse:

I. 0.1200 g Substanz gaben 0.2856 CO₂ und 0.1099 g H₂O

II. 0.1220 g „ „ 0.2904 CO₂ und 0.1096 g H₂O.

Gef.: I. C 64.91, H 10.25; II. C 64.92, H 10.05%.

Ber. für C₁₄H₂₆O₄: C 65.06, H 10.15%.

Die Oktyladipinsäure wurde analog der Hexyladipinsäure in ihr Amid und Halbamid übergeführt. Die Ausbeute entsprach den dort angegebenen.

Amid der α -Oktyladipinsäure.

Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser 186·7°.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 5·225 mg Substanz gaben 0·498 cm³ N (22°, 735 mm)
 II. 3·809 mg „ „ 0·357 cm³ N (19°, 740 mm).

Gef.: I. N 10·67, II. N 10·67%.

Ber. für C₁₄H₂₈O₂N₂: N 10·93%.

Halbamid der α -Oktyladipinsäure.

Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser 150°.

Äquivalentgewichtsbestimmung:

- I. 0·1259 g Säure verbrauchten 9·78 cm³ n/20-Lauge
 II. 0·1433 g „ „ 11·09 cm³ n/20- „ .

Äquivalentgewicht gef.: I. 257·5, II. 258·6.

Ber. für (C₁₃H₂₆ON)COOH: 257·2.

Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL:

- I. 4·511 mg Substanz gaben 0·218 cm³ N (18°, 739 mm)
 II. 6·501 mg „ „ 0·314 cm³ N (19°, 739 mm).

Gef.: I. N 5·51, II. 5·49%.

Ber. für C₁₄H₂₇O₃N: N 5·44%.

Die α -n-Oktyladipinsäure ist identisch mit der aus Oxidodekan erhaltenen Säure. Wir geben wieder eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte.

α -Oktyladipinsäure	Säure aus Oxidodekan	Mischschmelzpunkt
75°	75°	75°
Amid 186·7	Amid 186·3	186·6
Halbamid 150	Halbamid 150·3	150·3